UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
Marburg/Lahn

JOACHIM STAUFF
Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 175 | April 1961 | Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

Mitteilungen aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Koppelmann, Jan und *Johannes Gieleßen* (Braunschweig), Über die Druckabhängigkeit der Relaxationserscheinungen in hochpolymeren Stoffen (mit 4 Abbildungen) 97

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Becker, G. W. (Braunschweig), Deformationsabhängigkeit der Spannungsrelaxation von Polyäthylen verschiedenen Kristallisationsgrades (mit 13 Abbildungen) 99

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Dunlop Gummi Compagnie A. G., Hanau am Main

Schilling, Helmut, Physikalische Untersuchungen an Preßkörpern aus Polyacrolein (mit 8 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen) 110

Aus dem Deutschen Kunststoffinstitut in Darmstadt

Gramberg, G., Das Ultrarotspektrum von isotaktischem Polypropylen zwischen 1500 cm^{-1} und 330 cm^{-1} (mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen) 119

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg

Gärtner, K., R. Grießbach und *E. Anton*, Porenstrukturuntersuchungen von Kunstharzaustauschern durch Austauschadsorption großer organischer Farbstoffe (mit 5 Abbildungen und 6 Tabellen) 123

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore 12 (India)

Rajagopal, E. S., Phenomenological Theory of the Kinetics of Ultrasonic Emulsification (with 4 figures) 126

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 66 Abbildungen in 80 Einzeldarstellungen und 31 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the van't Hoff Laboratory, State University of Utrecht (Netherlands)

Lijklema, J., Geometrical Factors in the Capacity of the Elctrical Double Layer (with 6 figures) 129

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prasad, Gur and *Satyeshwar Ghosh*, Stability of Lyophobic Sols. Part VII. Influence of the Non-Electrolytes, Ethyl Alcohol, Acetone und Gelatin on the Coagulation of Ferric Oxide by Potassium Sulphate (with 1 figure and 5 tables) 134

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prasad, Rameshwar and *Arun K. Dey*, Studies on the Precipitation of Thorium Hydroxide. Part III: Interaction between Thorium Chloride and Sodium Hydroxide (with 8 tables) . . 136

From the Chemical Laboratories, Aligarh Muslim University, Aligarh (India)

Malik, Wahid U. and *S. Anwar Ali*, Studies on Tungstate Gels. Part II. Permeability, Adsorption and Membrane Potential of Thorium Tungstate Membranes (with 3 figures and 9 tables) 139

From the Laboratory of Soils and Fertilizers, Agricultural Sate University, Wageningen (Netherlands)

Bolt, G. H., The Pressure Filtrate of Colloidal Suspensions. II. Experimental Data on Homoionic Clays (with 10 figures and 1 table) 144

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften Sofia (Bulgarien)

Scheludko, A. und *D. Platikanov*, Untersuchung dünner flüssiger Schichten auf Quecksilber (mit 7 Abbildungen in 16 Einzeldarstellungen) 150

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Ebert, G. (Frankfurt/M.), Bemerkungen zum dielektrischen Relaxationsverhalten an γ-Aluminiumoxid adsorbierter Wassermolekeln (mit 1 Abbildung) 158

Buchbesprechungen 159

Zur Besprechung eingegangene Bücher 168

Referate 168

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1. W. Jost-Göttingen, **Diffusion.** Methoden der Messung und Auswertung. X, 177 Seiten mit 57 Abb. und 19 Tab. 1957. Kart. DM 25,—

Band 2. H. Röck-Trostberg/Obb., **Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.** VIII, 169 Seiten mit 114 Abb. und 33 Tab. 1957. Kart. DM 24,—

Band 3. E. F. Greene und J. P. Toennies-Providence, R. I., **Chemische Reaktionen in Stoßwellen.** Übersetzt von H.-G. Wagner-Göttingen. XV, 202 Seiten mit 85 Abb. und 15 Tab. 1959. Kart. DM 25,—

Band 4. B. Honigmann-Ludwigshafen, **Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen.** XII, 161 Seiten mit 79 Abb. und 12 Tab. 1958. Kart. DM 26,—

Band 5. H. Röck-Trostberg/Obb., **Destillation im Laboratorium.** Extraktive und azeotrope Destillation. XIII, 164 Seiten mit 65 Abb. und 24 Tab. 1960. Kart. DM 26,—

Band 6. Z. G. Szabó-Szeged, **Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen.** XII, 239 Seiten mit 15 Abb. und 53 Tab. 1961. Kart. DM 40,—

Die Sammlung wird fortgesetzt.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 175 April 1961 Heft 2

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Über die Druckabhängigkeit der Relaxationserscheinungen in hochpolymeren Stoffen

Von Jan Koppelmann und Johannes Gieleßen (Braunschweig)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. November 1960)

Bekanntlich wird die Viskosität eines Stoffes unter steigendem Druck größer. Dementsprechend verschieben sich die durch Platzwechselprozesse hervorgerufenen dielektrischen und mechanischen Dispersionsgebiete hochpolymerer Stoffe mit wachsendem allseitigem Druck zu tieferen Frequenzen. Diese Erscheinung steht in engem Zusammenhang mit der Abnahme des freien Volumens unter Druckeinwirkung [siehe z. B. (1)]. Hieran lassen sich folgende Überlegungen anschließen:

1. Verschiedene Arten der Rotationsbehinderung

Bei einer Verkleinerung des freien Volumens durch äußeren Druck ändern sich vornehmlich die Abstände zwischen den Kettenmolekülen, während die Atomabstände ein und desselben Moleküls infolge der vorhandenen chemischen Bindungen weit weniger verringert werden. Daher ist zu erwarten, daß die durch den Druck hervorgerufenen Verschiebungen der Relaxationszeiten dann relativ groß sind, wenn die mit der Relaxation verknüpften Rotationen von Kettensegmenten oder Seitengruppen hauptsächlich durch die Nachbarmoleküle behindert werden. Hingegen müßte sich eine geringere Druckabhängigkeit der Relaxationszeit ergeben, wenn die Rotationsbehinderung größtenteils durch die Atome des gleichen Moleküls erfolgt. Es erscheint demnach möglich, aus der Druckabhängigkeit der Relaxationserscheinungen tiefere Einblicke in das Wesen der Platzwechselprozesse zu gewinnen.

2. Freies Volumen und Aktivierungsenergie

Mit Hilfe der *Eyring*schen Theorie läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten die freie Aktivierungsenergie der an der Relaxation beteiligten Platzwechselprozesse ermitteln [siehe z. B. (2)]. Diese freie Aktivierungsenergie setzt sich bekanntlich aus einem Energie- und einem Entropieanteil zusammen. Während man früher im allgemeinen die Aktivierungsenergie und -entropie als temperaturunabhängige Größen ansah, nimmt man heute auf Grund umfangreicher Untersuchungen an, daß die freie Aktivierungsenergie bei den meisten Stoffen mit steigender Temperatur abnimmt [siehe z. B. (3)].

Diese letzte Aussage ergibt sich allerdings aus Versuchen mit einer Temperaturvariation bei konstantem Druck, bei denen das freie Volumen wegen der Wärmeausdehnung der Stoffe mit steigender Temperatur zunimmt. Es liegt nahe, die beobachtete Änderung der Aktivierungsenergie mindestens zu einem gewissen Teil auf die Änderung des freien Volumens zurückzuführen. Daher ist es eine interessante Aufgabe, Dispersionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen, und zwar einmal bei konstantem Druck und einer entsprechenden Volumenänderung und zum anderen bei konstantem Volumen durch passend gewählte Drucke. Hieraus ließe sich dann die Abhängigkeit der freien Aktivierungsenergie vom freien Volumen bestimmen. Nach der unter 1. angeführten Überlegung müßte der zu erwartende Effekt bei einer Rotationsbehinderung durch die Nachbarmoleküle größer sein als bei einer Rotationsbehinderung durch die Atome des gleichen Moleküls.

Setzt man pauschal, nur um die Größenordnungen zu kennzeichnen, für hochpolymere Stoffe einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-4}$ 1/°C und eine kubische Kompressibilität von $3 \cdot 10^{-5}$ cm²/kp an, so wird zur Kompensation der Wärmeausdehnung bei einer Temperaturerhöhung von 100 °C ein Druck von 10^3 kp/cm² benötigt. Die vorgeschlagenen Versuche sind demnach technisch durchaus realisierbar. Allerdings ist der experimentelle Aufwand im Hinblick auf die theoretische Auswertung nur dann

lohnend, wenn die beobachteten Druckeffekte nicht zu gering sind.

Zur Klärung dieser Frage wurden die unten beschriebenen Untersuchungen unternommen. Da Dispersionsmessungen der elastischen Konstanten von Hochpolymeren in einem größeren Temperatur-, Frequenz- und Druckbereich sehr aufwendig sind, wurden für diese orientierenden Versuche Meßmethoden zur Bestimmung der dielektrischen Dispersion benutzt.

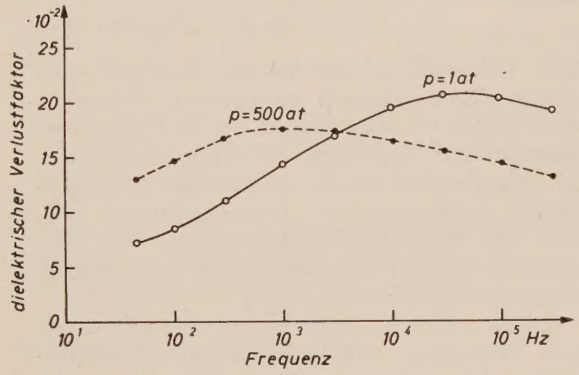


Abb. 1. Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von Polyvinylchlorid bei 105° C bei Atmosphärendruck und 500 kp/cm²

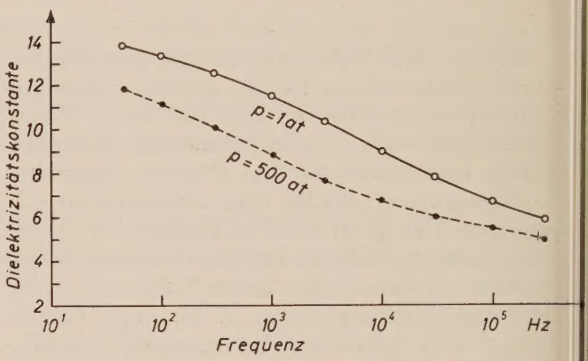


Abb. 2. Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Polyvinylchlorid bei 105° C und bei Atmosphärendruck und 500 kp/cm²

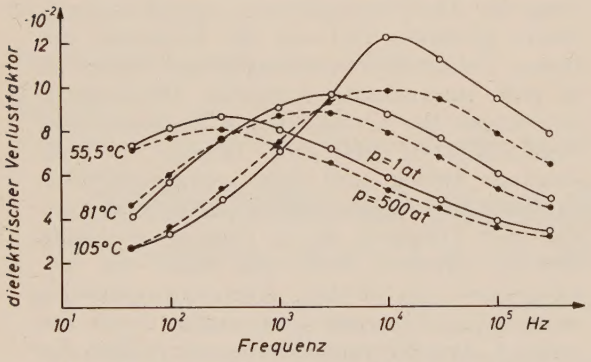


Abb. 3. Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von Polymethacrylsäuremethylester b. Atmosphärendruck (ausgezogene Kurven) und 500 kp/cm² (gestrichelte Kurven). Als Parameter ist die Temperatur in °C angegeben

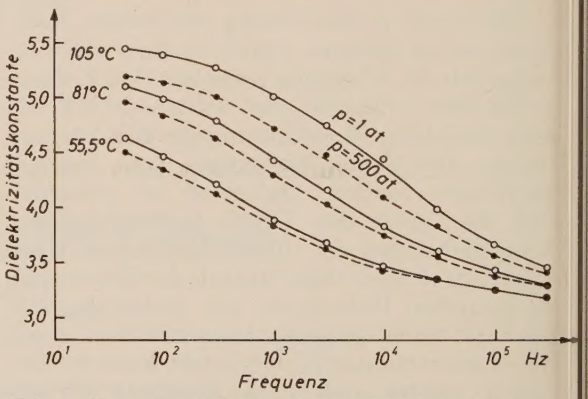


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Polymethacrylsäuremethylester bei Atmosphärendruck (ausgezogene Kurven) und 500 kp/cm² (gestrichelte Kurven). Als Parameter ist die Temperatur in °C angegeben

3. Meßergebnisse

Abb. 1 zeigt die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors des Hauptdispersionsgebietes von Polyvinylchlorid[1]). Bei einem Druck von 500 kp/cm² wird das Maximum des Verlustfaktors um etwa 1,5 Zehnerpotenzen nach tieferen Frequenzen verschoben.

Nach dem oben Gesagten wird man hieraus auf eine relativ große Abhängigkeit der freien Aktivierungsenergie vom freien Volumen und damit auf eine Rotationsbehinderung der Kettensegmente eines Moleküls durch die Nachbarmoleküle schließen. Abb. 2 zeigt den Verlauf der zugehörigen Dielektrizitätskonstante.

Bei dem bekannten Nebendispersionsgebiet von Polymethacrylsäuremethylester ergeben sich andere Verhältnisse[2]). Wie aus Abb. 3 hervorgeht, bleiben die ermittelten Maxima des Verlustfaktors bei einer Druckerhöhung von Atmosphärendruck auf 500 kp/cm² beinahe bei der gleichen Frequenz liegen. Um den im Vergleich zu der ersten Messung erstaunlich geringen Wert der Frequenzverschiebung experimentell sicherzustellen, wurden die Untersuchungen

[1]) Der Stoff wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. *K. Wolf*, BASF, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

[2]) Der Stoff wurde freundlicherweise von Herrn Dr. *F. Esser*, Röhm & Haas, Darmstadt, zur Verfügung gestellt.

bei drei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Zunächst ist damit gezeigt, daß in diesem Fall die Aktivierungsenergie nur recht wenig von der Größe des freien Volumens abhängt. Man darf nach den eingangs angestellten Überlegungen daher annehmen, daß dieses Dispersionsgebiet durch Rotationen einer Seitenkette verursacht wird, die vornehmlich durch die Atome des gleichen Moleküls behindert werden. Diese Folgerung stimmt gut überein mit den Ergebnissen von *Heijboer* (4), der das Nebendispersionsgebiet von Polymethacrylsäuremethylester der Rotation der Methoxycarbonylgruppe zuordnen konnte, deren Bewegungen durch die Nachbaratome des gleichen Moleküls sterisch behindert sind. Abb. 4 zeigt den zu Abb. 3 zugehörigen Verlauf der Dielektrizitätskonkonstanten.

Bei allen Versuchen wurde durch wiederholte Messungen mit und ohne Druck die Reproduzierbarkeit der durch den Druck hervorgerufenen Effekte sichergestellt.

Wenn auch die bevorstehenden theoretischen Überlegungen noch durch weitere Meßreihen erhärtet und gestützt werden müssen, so zeigen doch schon die hier angegebenen Untersuchungen, daß die Ergänzung der beiden Variablen Frequenz und Temperatur durch den Druck eine Erweiterung unserer Kenntnisse über die Platzwechselprozesse in Hochpolymeren verspricht.

Die Verfasser danken Fräulein *E. Studt* und Herrn *G. Noack* für die Hilfe bei der Durchführung der Arbeit, die durch finanzielle Unterstützung aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und aus ERP-Mitteln ermöglicht wurde.

Zusammenfassung

Es wird über die Druckabhängigkeit der dielektrischen Relaxation des Hauptdispersionsgebietes von Polyvinylchlorid und des Nebendispersionsgebietes von Polymethacrylsäuremethylester berichtet. Die Ergebnisse deuten auf eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom freien Volumen hin. Diese Abhängigkeit scheint um so größer zu sein, je mehr die die Relaxationserscheinungen verursachenden Rotationen von Atomgruppen durch die Nachbarmoleküle und nicht durch die Atome des gleichen Moleküls behindert werden.

Schrifttum

1) *Ferry, J. D.* und *A. Stratton*, Kolloid-Z. **171**, 107 (1960).

2) *Müller, F. H.* und *Chr. Schmelzer*, Erg. exakt. Naturwiss. **25**, 359 (1951).

3) *Thurn, H.* und *F. Würstlin*, Kolloid-Z. **145**, 133 (1956).

4) *Heijboer, J.*, Kolloid-Z. **148**, 36 (1956).

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Deformationsabhängigkeit der Spannungsrelaxation von Polyäthylenen verschiedenen Kristallisationsgrades

Von G. W. Becker (Braunschweig)

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 4. November 1960)

1. Einleitung

Untersuchungen über das elastische Verhalten des partiell-kristallinen Polyäthylens liegen bereits in großer Zahl vor. Dabei handelt es sich vor allem um Messungen der elastischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit oder -frequenz sowie von der Temperatur [vgl. z. B. (1) bis (5) und die Zusammenstellungen in (6, 7)].

Unter der Annahme hinreichend kleiner Deformationen bzw. Schwingungsamplituden wurde bei allen diesen Untersuchungen die Gültigkeit des *Hooke*schen Gesetzes, also Proportionalität zwischen mechanischer Spannung und Deformation, vorausgesetzt[1]). Eigene Versuche, bei denen statische (aus dem Spannungsrelaxationsverhalten gewonnene) und dynamische Elastizitätsmodulwerte für ein bestimmtes Polyäthylen im Bereich oberhalb der Raumtemperatur miteinander verglichen wurden, zeigten jedoch, daß das *Hooke*sche Gesetz bei den in der Literatur für Spannungsrelaxationsmessungen an Polyäthylenen oft noch als genügend klein angesehenen Dehnungen von 1% und mehr offenbar nicht mehr angewendet werden darf (9)[2]).

Das reversible „nichtlineare" Deformationsverhalten partiell-kristalliner Stoffe ist im Gegensatz zu dem rein entropie- oder energieelastischer Stoffe (Gummiqualitäten

[1]) Unter „Deformation" soll hier entsprechend der üblichen Bezeichnungsweise die relative Änderung einer Gestaltsabmessung verstanden werden [für andere Definitionen vgl. z. B. (8)].

[2]) Eine ähnliche Beobachtung wurde für das partiell-kristalline Polyamid gemacht [vgl. die Bemerkung in (10)].

bzw. Metalle) bisher noch nicht systematisch untersucht worden, wenn man von den Messungen des Zug-Dehnungs- und des Kriechverhaltens, bei denen vorwiegend irreversible Verformungen erfaßt werden[3]), absieht. Es war daher der Zweck der im folgenden beschriebenen Untersuchung, speziell für Polyäthylene unterschiedlichen Kristallisationsgrades dieses Verhalten durch Spannungsrelaxationsmessungen bei verschiedenen, zeitlich konstanten Deformationen quantitativ zu klären. Da die Deformationsabhängigkeit der elastischen Eigenschaften auch für die praktische Anwendung dieser Stoffe von Interesse ist, wurde der Deformationsbereich bis zu Werten ausgedehnt, bei denen bereits eine Kaltverstreckung der Materialien merklich wird. Sämtliche Messungen wurden mit einem Dehnspannungsrelaxometer im Zeitbereich von etwa 0,5 bis $3 \cdot 10^3$ s bei einer festen Temperatur (40,7 °C) vorgenommen (vgl. hierzu Abschnitte 2 und 3).

Trotz des einfachen chemischen Aufbaus von Polyäthylen ist nach den eingangs genannten Untersuchungen das molekulare Relaxationsverhalten in einem größeren Temperaturbereich wie bei allen anderen partiell-kristallinen Stoffen ziemlich kompliziert; ein partiell-kristalliner Stoff ist aus „amorphen" und „kristallinen" Bereichen zusammengesetzt, die individuelle wie auch kooperative Relaxationserscheinungen mit allen möglichen Überlagerungen zeigen können. Im vorliegenden Fall sind jedoch einfachere Verhältnisse zu erwarten, da die speziell gewählte Meßtemperatur im Bereich zwischen der Einfriertemperatur der amorphen Phase und der Schmelztemperatur der kristallinen Phase von Polyäthylen liegt. Für diesen Bereich kann man unter der Voraussetzung, daß die kristallinen Bereiche (Kristallite) genügend klein im Vergleich zur mittleren Molekülkettenlänge sind, das folgende, von der Zahl der Kristallite und damit vom Kristallisationsgrad abhängige, elastische Verhalten versuchsweise annehmen: bei geringem Kristallisationsgrad, bei dem wenige Kristallite in großem gegenseitigen Abstand vorliegen, verhält sich das partiell-kristalline Material wie ein „gefüllter" amorpher und, im Fall des Polyäthylens, unvernetzter Stoff [vgl. hierzu (12)]; bei höherem Kristallisationsgrad, bei dem die Kristallite in geringem Abstand voneinander liegen und mehrere von der gleichen Molekülkette nacheinander durchlaufen werden können, wirken die Kristallite dagegen nach einer Überlegung von *F. Bueche* (3) zusätzlich noch als Vernetzungspunkte und führen zu einer entropieelastischen Rückstellkraft.

Von maßgebendem Einfluß ist danach der Kristallisationsgrad, der beim Polyäthylen, das sich wegen der Symmetrie des Grundmoleküls durch eine starke Kristallisationsneigung auszeichnet, im wesentlichen vom Verzweigungsgrad der Moleküle und damit von der Herstellungsart abhängt [vgl. z. B. (11)]. Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden an vier verschiedenen Polyäthylentypen mit Kristallisationsgraden zwischen 0,55 und 0,86 vorgenommen, für die die *Bueche*sche Modellvorstellung zutreffen sollte.

Tatsächlich kann man das für die verschiedenen Polyäthylene im Grenzfall kleiner Deformationen gemessene elastische Verhalten an Hand der von *Bueche* gegebenen Beziehungen, teilweise sogar quantitativ, diskutieren (vgl. Abschnitt 4.2). Im Fall größerer Deformationen kann dieses Modellbild grundsätzlich beibehalten werden. Allerdings erweist es sich zur Beschreibung der gemessenen Deformationsabhängigkeit der Dehnspannung als notwendig, eine zusätzliche aber begründete Voraussetzung über die Querkontraktion der amorphen Bereiche zu machen. Unter dieser Voraussetzung gelingt es in Anlehnung an bekannte Theorien, eine zur quantitativen Beschreibung des gemessenen Verhaltens geeignete Deformationsfunktion herzuleiten (vgl. Abschnitt 4.1).

2. Experimentelles

2.1 Meßverfahren

Das benutzte Dehnspannungsrelaxometer wurde bereits ausführlich beschrieben (13, 14).

Bei diesem Verfahren wird die vertikal angeordnete, an beiden Enden in Halterungen geklemmte, stabförmige Probe unter Zwischenschaltung eines Federelementes zur Zeit $t = 0$ einer Deformation ε_0 unterworfen, die anschließend konstant gehalten wird. Mit Hilfe des Federelementes, das mit einem elektromechanischen Wandler versehen ist, wird die in der Probe herrschende, auf den *ursprünglichen Querschnitt* bezogene, Dehnspannung $\sigma(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Hierzu wird die der Dehnspannung proportionale elektrische Spannung einem Pegelschreiber zur kontinuierlichen Aufzeichnung zugeführt. Zur Einstellung einer bestimmten Meßtemperatur befindet sich die Probe in einem Thermostaten mit Luftumwälzung.

Streng genommen ist die Deformation ε der Probe für $t > 0$ nicht konstant, sondern ändert sich mit der Deformation des Federelementes, die von der Dehnspannung abhängt. Die genau zu berücksichtigenden Änderungen können jedoch bei passender Dimensionierung des Federelementes genügend klein gehalten werden (vgl. auch Abschnitt 3). Die Dauer der De-

[3]) Für das Verhalten von Polyäthylen vgl. den Überblick in (11).

formationseinstellung beträgt im allgemeinen etwa 0,05 s; eine sichere Spannungsmessung ist daher erst bei entsprechend größeren Zeiten (etwa $t \geq 0{,}5$ s) möglich. Die Meßfehler liegen bei der Spannung σ innerhalb $\pm$ 5% der Meßwerte; bei der Deformation sind sie im allgemeinen wesentlich geringer.

2.2 Meßproben

Zur Verfügung standen die in Tab. 1 aufgeführten vier Polyäthylentypen[4]).

Tabelle 1

Handelsname	ϱ [g/cm³]	c in %	c bei ca. 40 °C in %
Lupolen ®	0,911	55 $\pm$ 2	51 $\pm$ 2
Omni KA	0,927	63 $\pm$ 2	60 $\pm$ 2
Hostalen ® *G*	0,943	76 $\pm$ 2	74 $\pm$ 2
Fortiflex ®	0,968	86 $\pm$ 2	85 $\pm$ 2

Für die Messungen wurden aus Preßplatten geschnittene, stabförmige Proben mit Längen von etwa 40 bis 230 mm und Querschnittsflächen von etwa 3 bis 12 mm² verwendet. Auf Grund einiger Vorversuche wurden die Meßproben einer thermischen Vorbehandlung unterworfen, bei der sie etwa eine Stunde bei ca. 80 °C gelagert und danach langsam (über ca. 10 Stunden) auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden. An den

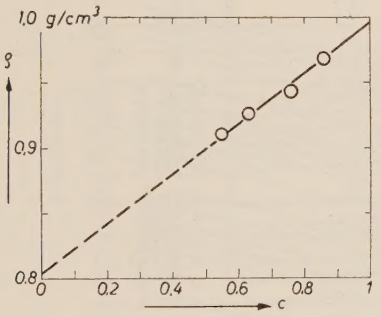


Abb. 1. Materialdichte ϱ in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad c verschiedener Polyäthylene bei Raumtemperatur

so konditionierten Proben wurden die in der zweiten und dritten Spalte der Tab. 1 zusammengestellten Werte der Materialdichte ϱ und des Kristallisationsgrads c bei Raumtemperatur gemessen[5]); für die angegebenen Werte ϱ, die über mehrere Einzelwerte gemittelt sind, beträgt die Unsicherheit etwa $\pm$ 0,5% der Mittelwerte.

Wie die Auftragung der Dichte ϱ über dem Kristallisationsgrad c in Abb. 1 zeigt, kann der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen im Bereich der vorliegenden Werte durch die Annahme einer einfachen „Mischung" des amorphen und des kristallinen Anteils der Polyäthylene dargestellt werden.

Es gilt daher:

$$\varrho = \varrho_A \cdot (1 - c) + \varrho_K \cdot c \,. \qquad [1]$$

Aus Abb. 1 folgen für Raumtemperatur die Werte ϱ_A (Dichte der amorphen Phase) $\approx$ 0,8 und ϱ_K (Dichte der kristallinen Phase) $\approx$ 1,0, die gut mit den in anderen Arbeiten angegebenen Werten übereinstimmen (1, 15)[6]). An Hand der nach der Temperatur differenzierten Gl. [1] wurden die in Tab. 1 aufgeführten Werte des Kristallisationsgrades c für die Temperatur 40 °C, bei der sämtliche Spannungsrelaxationsmessungen vorgenommen wurden, berechnet. Für die Volumenausdehnungskoeffizienten der amorphen und der kristallinen Phase wurden dabei die Werte $\alpha_A = 6{,}75 \cdot 10^{-4}$ 1/°C bzw. $\alpha_K = 3 \cdot 10^{-4}$ 1/° C angenommen (17); die Volumenausdehnungen der untersuchten Polyäthylene wurden im Temperaturbereich von etwa 20 bis 40 °C unter der Annahme isotropen Verhaltens aus den relativen Längenänderungen sämtlicher Meßproben während des Aufheizens im Relaxometer ermittelt. Die so erhaltenen Unterschiede zwischen den Werten c bei Raumtemperatur und bei 40 °C (vgl. Tab. 1) stehen in Übereinstimmung mit dem von verschiedenen Autoren gemessenen Temperaturverhalten des Kristallisationsgrades von Polyäthylen (11, 17, 18).

3. Meßergebnisse

Die für die verschiedenen Polyäthylentypen gemessenen Zeitkurven der Dehnspannung $\sigma(t)$ sind in Form von Kurvenscharen mit der Deformation ε als Parameter in Abb. 2 bis 5 zusammengestellt. Für sämtliche Kurven beträgt die Meßtemperatur 40,7 $\pm$ 0,2 °C. Die in den Abbildungen angegebenen Werte ε beziehen sich auf die Zeit t = 1 s; die Änderungen der Deformationen im Laufe der Meßzeit (vgl. Abschnitt 2.1) sind jedoch gering und liegen maximal innerhalb einiger Prozent der angegebenen Absolutwerte. Wie die Abbildungen zeigen, wurden die Werte ε im Bereich von etwa 10^{-3} bis 0,2 variiert. Die obere Grenze, die für die verschiedenen Polyäthylene bei unterschiedlichen Werten liegt, ist durch einsetzende Kaltverstreckung während der Deformationseinstellung mit anschließendem Bruch der Proben im Fall der höherkristallinen Typen bedingt. Durch langsamere Einstellung der Deformation läßt sich diese Grenze noch etwas nach höheren Werten ε verschieben (vgl. Abb. 5, Kurve für ε = 10,01%).

Die in Abb. 2 bis 5 eingetragenen Meßpunkte sind unmittelbar den vom Pegelschreiber aufgezeichneten Spannungskurven

[4]) Herstellerfirmen: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen (Lupolen), Omni Products Corp., New York (Omni KA), Farbwerke Hoechst AG (Hostalen G), Celanese Corp. of America, New York (Fortiflex). Die durch ® gekennzeichneten Handelsnamen sind eingetragene Warenzeichen der betreffenden Herstellerfirmen.

[5]) Die röntgenographische Bestimmung des Kristallisationsgrades sowie der später angegebenen Kristallitgrößen (vgl. Abb. 12) wurde freundlicherweise von den Farbwerken Hoechst AG nachträglich vorgenommen.

[6]) Auch die in (16) aufgeführten Werte fallen im Bereich c = 0,4 . . . 1 mit der in Abb. 1 eingetragenen Geraden zusammen. Dem durch Extrapolation gewonnenen Wert ϱ_A kommt allerdings wohl keine reelle Bedeutung zu [vgl. (3, 11, 17)].

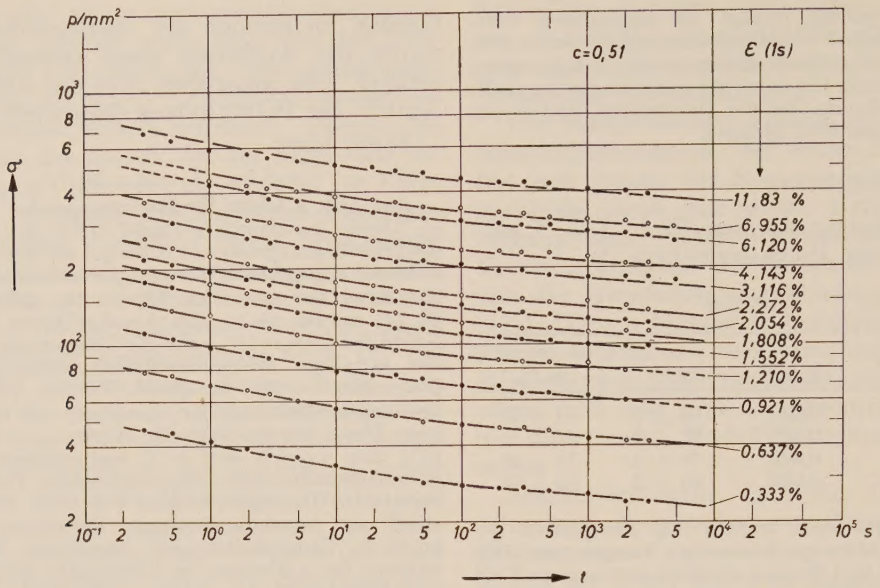


Abb. 2. Gemessene Zeitkurvenschar der Dehnspannung σ für Polyäthylen mit $c = 0{,}51$ bei 40,7 °C; Parameter: Deformation ε bei $t = 1$ s

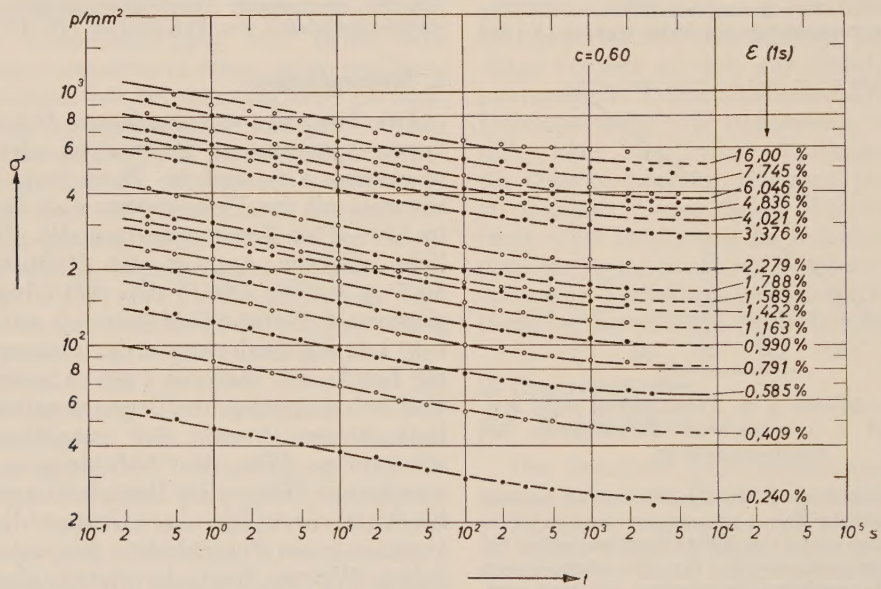


Abb. 3. Gemessene Zeitkurvenschar der Dehnspannung σ für Polyäthylen mit $c = 0{,}60$ bei 40,7 °C; Parameter: Deformation ε bei $t = 1$ s

entnommen. Die mittleren Kurven wurden dagegen so gewählt, daß sich für jedes Polyäthylen ein spezieller Zeitkurventyp unabhängig von der Deformation ergibt: innerhalb jeder Kurvenschar gehen die für verschiedene Deformationen eingetragenen mittleren Kurven durch Verschiebung parallel zur Ordinatenachse auseinander hervor. Wie die Abbildungen zeigen, liegen die Abweichungen der Meßpunkte von den mittleren Kurven innerhalb der im Abschnitt 2.1 angegebenen Meßfehlergrenzen; das gilt auch noch für die etwas deutlicheren Abweichungen bei großen Deformationen, bei denen sicherlich schon eine geringe Kaltverstrekkung eine Rolle spielt.

Da sich die Abhängigkeiten der Dehnspannung von der Zeit und von der Deformation in den vorliegenden Meßbereichen gegenseitig nicht merklich beeinflussen, genügt es, die Deformationsabhängigkeit bei einer beliebigen konstanten Meßzeit zu betrachten. In Abb. 6 sind die den Kurven der Abb. 2 bis 5 für $t = 100$ s entnommenen Spannungs-

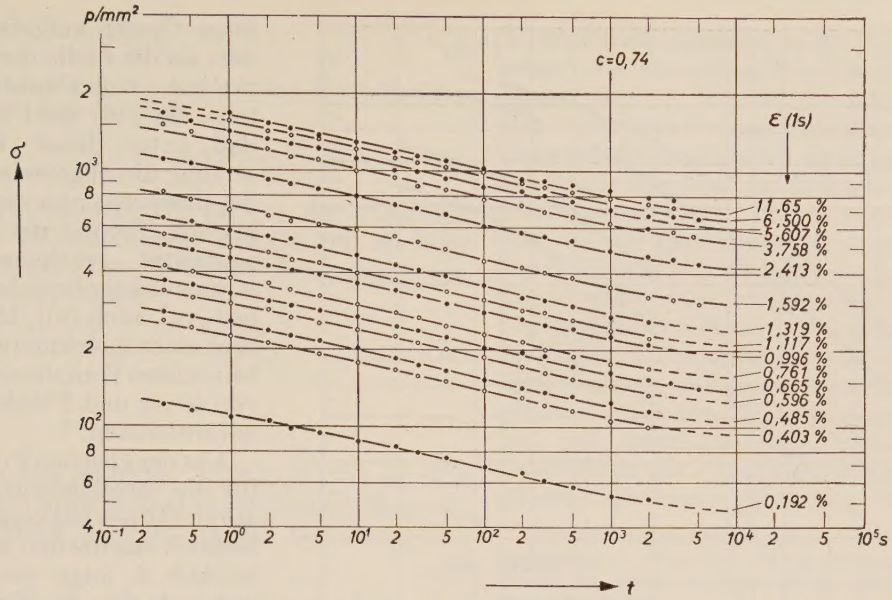


Abb. 4. Gemessene Zeitkurvenschar der Dehnspannung σ für Polyäthylen mit $c = 0{,}74$ bei 40,7 °C; Parameter: Deformation ε bei $t = 1$ s

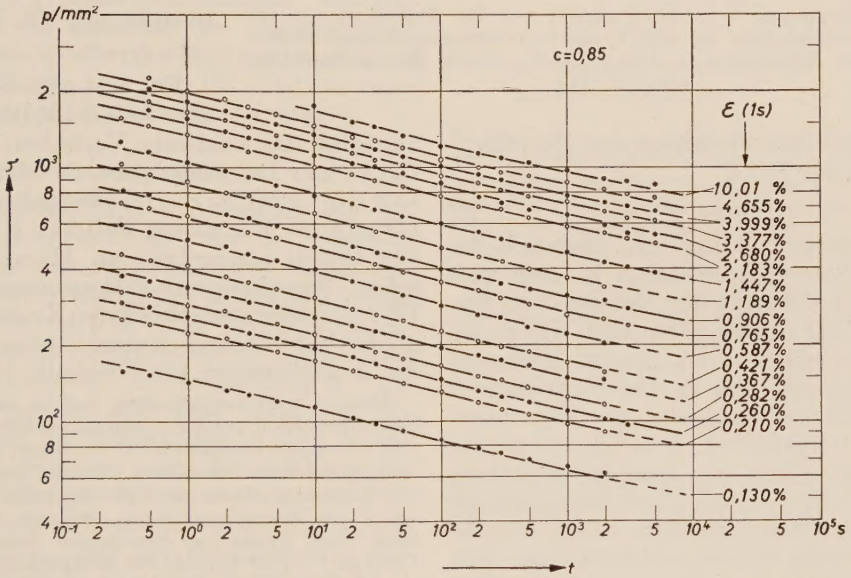


Abb. 5. Gemessene Zeitkurvenschar der Dehnspannung σ für Polyäthylen mit $c = 0{,}85$ bei 40,7 °C; Parameter: Deformation ε bei $t = 1$ s

werte über den für diese Zeit gültigen Deformationen aufgetragen[7]). Zusätzlich sind Punkte aus Meßkurven eingetragen, die in diesen Abbildungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden. Die in Abb. 6 für die verschiedenen Polyäthylene eingetragenen mittleren Kurven, die theoretisch gewonnen sind (vgl. Abschnitt 4.1, Gl. [14]), gehen durch Verschiebungen parallel zur Ordinaten- und zur Abszissenachse auseinander hervor.

[7]) Im Gegensatz zur üblichen (linearen) Darstellungsweise wurde für dieses Diagramm die doppelt-logarithmische Auftragung gewählt, da hierbei das Verhalten im gesamten Deformationsbereich mit gleicher relativer Genauigkeit erfaßt wird und da die Prüfung der Gültigkeit des *Hooke*schen Gesetzes (Kurven unter einem Winkel von 45° gegen die Achsenrichtungen) empfindlicher ist.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Als erstes Ergebnis folgt aus den Zeitkurvenscharen in Abb. 2 bis 5, daß die Spannung σ, die allgemein eine Funktion der Zeit t, der Deformation ε und des Kristalli-

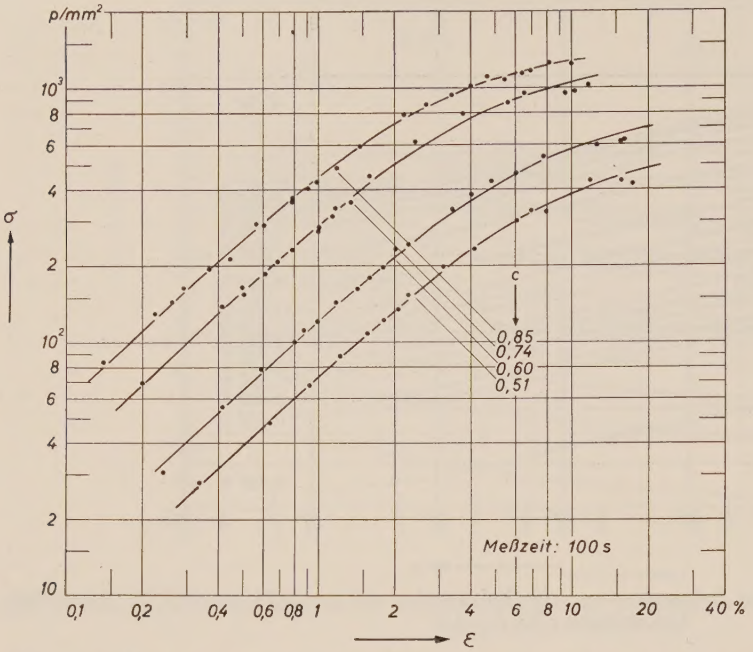


Abb. 6. Dehnspannung σ in Abhängigkeit von der Deformation ε für verschiedene Polyäthylene bei 40,7 °C und $t = 100$ s; eingetragene Punkte gewonnen durch Zeitschnitte in Abb. 2 bis 5, mittlere Kurven berechnet nach Gl. [14]

sationsgrades c der verschiedenen Polyäthylene ist[8]), in der Form

$$\sigma(t, \varepsilon, c) = E_a(t, c) \cdot f(\varepsilon, c) \qquad [2]$$

dargestellt werden kann, d. h., daß sich die allgemeine Spannungsfunktion in eine von der Zeit und eine von der Deformation abhängige Funktion aufspalten läßt. Dabei ist $E_a(t, c)$, wie weiter unten gezeigt wird, der sich im Grenzfall kleiner Deformationen ε ergebende Elastizitätsmodul der amorphen Phase von Polyäthylen. Aus Gl. [2] ergibt sich, daß die Form der Relaxationszeitenspektren für die verschiedenen Polyäthylene im Bereich der Meßtemperatur nicht von der Größe der Deformation abhängt; das gilt näherungsweise bis zu Deformationen, bei denen Kaltverstreckung einsetzt.

Mit der gleichen Art der Aufspaltung wie in Gl. [2] konnten *Guth* u. Mitarb. (19) und *Stern* und *Tobolsky* (20) ihre Spannungsrelaxationsmessungen an Gummisorten beschreiben. Dabei wurden allerdings für gummielastische Stoffe vergleichsweise kleine Deformationen (bis zu maximal 250%) verwendet. Bei der Diskussion wird in diesen Arbeiten die der Gl. [2] entsprechende Beziehung als eine Art verallgemeinertes *Hooke*sches Gesetz aufgefaßt, bei dem an die Stelle der Deformation ε eine Funktion $f(\varepsilon)$ tritt. In (19) wird gezeigt, daß unter dieser Voraussetzung die allgemeinen von der (linearen) phänomenologischen Theorie der Viskoelastizität gegebenen Zusammenhänge bestehen bleiben [vgl. auch (8)]. Der Versuch einer molekularen Deutung dieses Verhaltens wurde von *Green* und *Tobolsky* (21) unternommen.

Aus der gleichen Form der für die verschiedenen Polyäthylentypen bei konstanter Meßzeit ermittelten Kurven in Abb. 6 folgt weiterhin, daß sich für die Funktion $f(\varepsilon, c)$ speziell $f[\varepsilon \cdot g(c)]$ schreiben läßt; damit ergibt sich anstelle von Gl. [2]:

$$\sigma(t, \varepsilon, c) = E_a(t, c) \cdot f[\varepsilon \cdot g(c)]. \qquad [3]$$

Für eine genauere Diskussion der Gl. [3] liegt es nahe, zunächst das elastische Verhalten im Grenzfall kleiner Deformationen, in dem die Funktion $f[\varepsilon \cdot g(c)]$ in $\varepsilon \cdot g(c)$ übergehen muß, zu betrachten. Für diesen Fall hat *F. Bueche* (3) ein Modell angegeben, an Hand dessen er seine Spannungsrelaxationsmessungen an Polyäthylenen verschiedenen Kristallisationsgrades befriedigend deuten konnte (vgl. auch die Ausführungen im Abschnitt 1).

Danach wird angenommen, daß in einem partiellkristallinen Stoff quaderförmige Kristallite der Länge λ und der Querschnittsfläche α^2 vorliegen, deren gegenseitiger mittlerer Abstand b beträgt; ferner sollen s^2 die Querschnittsfläche einer Molekülkette im Kristallit und P die Wahrscheinlichkeit, daß eine Kette mindestens zwei Kristallite durchlaufen kann, bedeuten. Dann ist $P \cdot \alpha^2/s^2$ die Zahl der Molekülketten, die nacheinander zwei Kristallite durchlaufen. Da sich aus der statistischen Theorie der Gummielastizität für jede Kette bei einer kleinen relativen Abstandsänderung $\Delta b/b$ die Kraft $(3\,k\,T\,b/R_s^2) \cdot (\Delta b/b)$ ergibt, folgt für die Gesamtspannung bei einer Änderung des Abstandes zweier Kristallite:

$$\sigma = \frac{3\,P\,k\,T\,b}{R_s^2 \cdot s^2} \cdot \frac{\Delta b}{b} = E_a \cdot \frac{\Delta b}{b}\,; \qquad [4]$$

darin sind k die *Boltzmann*-Konstante, T die absolute Temperatur, R_s der quadratische Mittelwert der Kettenlänge und E_a der bereits eingeführte Elastizitätsmodul der Kettenmoleküle in der amorphen Phase. *Bueche* macht nun unter der naheliegenden Annahme, daß sich bei einer „makroskopischen" Deformation ε die im Vergleich zu den amorphen Bereichen „harten" Kristallite nicht deformieren, für die Deformation den Ansatz $\varepsilon = \Delta b/(b + \lambda)$ und erhält für Gl. [4] die Beziehung

[8]) Die Spannung σ ist natürlich außerdem von der Temperatur, die hier konstant gehalten wurde, abhängig.

$$\sigma = E_a \cdot \frac{b + \lambda}{b} \varepsilon \,. \qquad [5]$$

Zwischen b und λ besteht mit dem Kristallisationsgrad c der Zusammenhang

$$\frac{b}{\lambda} = z - 1; \quad \text{mit } z = \left(\frac{\alpha^2}{c\,\lambda^2}\right)^{\frac{1}{3}} . \qquad [6]$$

Vergleicht man Gl. [3] für den Grenzfall kleiner Deformationen mit Gl. [5], so folgt nach dieser Theorie unter Benutzung von Gl. [4] und Gl. [6]:

$$E_a\,(t, c) = \frac{3\,P\,k\,T\,b}{R_s^2 \cdot s^2} \qquad [7a]$$

und

$$g(c) = \frac{b + \lambda}{b} = \frac{z}{z - 1} \,. \qquad [7b]$$

Dabei kann man den Ausdruck [7a] im Fall einer sich unbehindert einstellenden Molekülkette durch Anwendung der Beziehung

$$R_s = \sqrt{3} \cdot b \qquad [7c]$$

vereinfachen (3).

Auf den Ausdruck für E_a (t, c) wird im Abschnitt 4.2 näher eingegangen. Im Abschnitt 4.1 soll zunächst die Deformationsabhängigkeit $f[\varepsilon \cdot g(c)]$ diskutiert werden, in der die Funktion $g(c)$ nach Gl. [7b] aus einer rein geometrischen Betrachtung folgt[9]).

4.1 Deformationsabhängigkeit

Die *Buechesche* Modellvorstellung legt zunächst die Annahme nahe, daß die Funktion $f[\varepsilon \cdot g(c)]$, die näherungsweise nur durch das Deformationsverhalten der amorphen Phase bestimmt ist, mit der für inkompressible, gummielastische Materialien gültigen Deformationsfunktion übereinstimmt[10]). Es zeigt sich jedoch, daß diese Funktion zur Beschreibung der Meßkurven in Abb. 6 ungeeignet ist, und aus einer Betrachtung der Größenverhältnisse der amorphen und kristallinen Bereiche in partiell-kristallinen Stoffen folgt sofort, daß die Voraussetzung der Inkompressibilität (Querkontraktionszahl $\mu = 0{,}5$) für die amorphe Phase bei größeren Kristallisationsgraden nicht mehr zutreffen kann: die amorphen Bereiche bestehen aus kurzen dicken „Bündeln" von Molekülketten, die untereinander nur durch wenige Vernetzungspunkte verbunden sind; praktisch plattenförmig liegen diese Bereiche zwischen je zwei Kristalliten[11]). Von maßgebendem Einfluß auf die Querkontraktion der deformierten Kettenbündel ist daher die der Kristallite; diese sollte aber wegen der zu vernachlässigenden Deformation der Kristallite gleich Null sein. Es wurde deshalb versucht, zur Beschreibung der gemessenen Deformationsabhängigkeit eine Funktion $\sigma(\varepsilon)$ für Materialien mit verschwindender Querkontraktion herzuleiten. Als Grundlage wurde hierfür die *Mooney-Rivlin*sche Theorie benutzt.

Für die auf den ursprünglichen Querschnitt bezogene Spannung σ eines in Längsrichtung deformierten Stabes aus einem isotropen kompressiblen Material gilt nach *Rivlin* (23)

$$\sigma = 2\left(\lambda_1 - \frac{\tau}{\lambda_1^2}\right)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{\tau}{\lambda_1}\frac{\partial W}{\partial I_2}\right); \qquad [8]$$

mit:
$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$
$$I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2$$
$$I_3 = \tau^2 = \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2 \,.$$

Es sind: $\lambda_1 = 1 + \varepsilon$ (in Längsrichtung), λ_2 und λ_3 die Hauptdehnungsverhältnisse, I_1, I_2 und I_3 die drei Invarianten des Deformationstensors und W die Deformationsarbeit. Definitionsgemäß ist $\tau = I_3^{1/2}$ das Verhältnis des deformierten Volumens zum ursprünglichen Volumen, für das im Fall inkompressibler Materialien $\tau = 1$ gilt; für $\mu = 0$ ist $\tau = \lambda_1$.

Die zunächst unbekannte Funktion W in Gl. [8] wurde von *Mooney* (24) für den Spezialfall inkompressibler Stoffe hergeleitet. In Anlehnung an diese Herleitung läßt sich zeigen, daß für W im Fall kompressibler Materialien gelten sollte:

$$W = \frac{1}{\tau}[C_1\,(I_1 - 3) + C_2\,(I_2 - 3)] \,; \qquad [9]$$

dabei werden die Größen C_1 und C_2, die prinzipiell noch Funktionen von $1/\tau$ sein können, als konstant angenommen[12]).

Mit Gl. [9] folgt aus Gl. [8] allgemein die Beziehung

$$\sigma = 2\left(\lambda_1 - \frac{\tau}{\lambda_1^2}\right)\left(\frac{C_1}{\tau} + \frac{C_2}{\lambda_1}\right), \qquad [10]$$

die im Grenzfall inkompressibler Materialien ($\tau = 1$) in die bekannte Funktion

$$\sigma = 2\,C_1\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right) + 2\,C_2\left(1 - \frac{1}{\lambda_1^3}\right) \qquad [11]$$

übergeht. Speziell für $\mu = 0$ ergibt sich aus Gl. [10] mit $\tau = \lambda_1$ die Funktion

$$\sigma = 2\,(C_1 + C_2)\left(1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right). \qquad [12]$$

[9]) Selbstverständlich kann das *Buechesche* Modell das tatsächliche Stoffverhalten mit der Annahme, daß die Kristallite keine Deformation erfahren, nur grob vereinfacht wiedergeben. Diese Annahme, die zu einer „Reihenschaltung" des kristallinen und des amorphen Stoffanteils führt, sollte dabei um so weniger zutreffen, je größer der Kristallisationsgrad des Materials ist. Versuchsweise wurde das Modell jedoch auch zur Beschreibung der an den Materialien mit höherem Kristallisationsgrad gewonnenen Meßergebnisse herangezogen und hat sich hierbei gut bewährt (vgl. Abschn. 4.1 und 4.2). Trotzdem bleibt für die sich aus dem Modell ergebende molekulare Deutung der genannte Vorbehalt natürlich bestehen.

[10]) Siehe Gl. [11]; für die experimentelle Bestätigung vgl. z. B. die Darstellung (22).

[11]) Vgl. die Abschätzungen von *Bueche* (3) sowie die in Tab. 2 zusammengestellten Werte b/α.

[12]) Auf eine Wiedergabe der Rechnung soll hier verzichtet werden; für den Rechnungsgang wird auf die Originalarbeit (24) verwiesen.

Durch die vorangegangene Überlegung wird die Annahme nahegelegt, daß Gl. [12] das Deformationsverhalten der amorphen Phase des partiell-kristallinen Polyäthylens näherungsweise richtig beschreibt. Diese Annahme wird bestätigt durch den für die untersuchten Polyäthylentypen experimentell ermittelten Verlauf der Kurven $\sigma(\varepsilon)$[13]). Für die Konstanten C_1 und C_2 in Gl. [12] ergibt sich durch Übergang zu kleinen Deformationen:

$$C_1 + C_2 = \frac{E}{4}, \qquad [13]$$

und der Vergleich von Gl. [12] mit Gl. [3] liefert

$$\sigma(t, \varepsilon, c) = \frac{E_a(t, c)}{2} \cdot \left\{1 - \frac{1}{[1 + \varepsilon \cdot g(c)]^2}\right\}. \qquad [14]$$

An Hand von Gl. [14] wurden die in Abb. 6 für die verschiedenen Polyäthylene eingetragenen Kurven berechnet. Dabei wurden die in Tab. 2 aufgeführten, empirisch gewonnenen Werte E_a (100, c) – gültig für den Zeitpunkt t = 100 s – und $g(c)$ verwendet[14]).

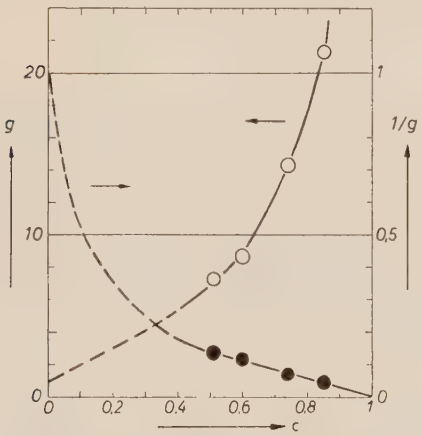


Abb. 7. Funktionen g und $1/g$ in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad c verschiedener Polyäthylene bei 40,7 °C

Wie Abb. 6 zeigt, läßt sich das gemessene Deformationsverhalten gut durch die Beziehung [14] beschreiben. Zur weiteren Kontrolle sind die Funktion g und ihr reziproker Wert in Abb. 7 in Abhängigkeit von c dargestellt; die Abbildung zeigt, daß die eingetragenen mittleren Kurven zwanglos in die aus Gl. [6] und Gl. [7] folgenden Grenzwerte $g = 1$ (für $c = 0$) bzw. $1/g = 0$ (für $c = 1$) einlaufen.

Tabelle 2

c	E_a (100, c) [dyn/cm²]	E (100, c) [dyn/cm²]	$g(c)$	$\frac{b}{\lambda}$	$\frac{\lambda}{\alpha}$	$\frac{b}{\alpha}$
0,51	$1{,}13 \cdot 10^8$	$8{,}24 \cdot 10^8$	7,3	0,159	1,122	0,179
0,60	$1{,}57 \cdot 10^8$	$13{,}66 \cdot 10^8$	8,7	0,130	1,076	0,140
0,74	$2{,}45 \cdot 10^8$	$35{,}0 \cdot 10^8$	14,3	0,0752	1,042	0,078
0,85	$2{,}74 \cdot 10^8$	$58{,}4 \cdot 10^8$	21,3	0,0493	1,008	0,050

Zusätzlich sind in Tab. 2 die aus E_a (100, c) und $g(c)$ an Hand von Gl. [5] bis Gl. [7] berechneten Werte E (100, c), b/λ, λ/α und b/α zusammengestellt. Die Werte $E = E_a \cdot g$ ergeben sich für die verschiedenen Polyäthylentypen als Elastizitätsmoduln im Grenzfall sehr kleiner Deformationen ε. Für das Verhältnis λ/α wurden von *Bueche* (3) ganz ähnliche (mittlere) Werte aus der Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls zweier verschiedener Polyäthylene bestimmt: 1,122 (für $c \approx 0{,}3 \ldots 0{,}6$) und 1,025 (für $c \approx 0{,}7 \ldots 0{,}9$). Die in der letzten Spalte der Tab. 2 angegebenen Werte b/α schließlich rechtfertigen die bei der Herleitung von Gl. [14] gemachte Annahme über die „Plattenform" der amorphen Bereiche.

4.2 Zeitabhängigkeit

Durch die in Tab. 2 zusammengestellten, für den Grenzfall sehr kleiner Deformationen geltenden, Modulwerte E (100, c) und E_a (100, c) liegen die in Abb. 8 und Abb. 9 dargestellten Zeitkurvenscharen $E(t)$ und $E_a(t)$ fest; Parameter ist der Kristallisationsgrad c. Die relativen Zeitabhängigkeiten folgen aus den mittleren Kurven in Abb. 2 bis 5.

Der gemessene zeitliche Verlauf von $E(t)$ stimmt für die verschiedenen Polyäthylentypen prinzipiell mit dem aus der Literatur für Temperaturen um 40 °C bekannten Verhalten überein [vgl. (1) bis (5)]. Dabei dürften die dort bei Deformationen um 1% unter Anwendung des *Hooke*schen Gesetzes ermittelten Absolutwerte allerdings teilweise etwas zu niedrig sein; denn wie aus Gl. [14] oder aus Abb. 6 folgt, ergeben sich in diesem Fall je nach Größe des Kristallisationsgrades c bereits um 10 bis 30% zu niedrige E-Modulwerte.

Weiterhin sind in Abb. 10 die aus den Kurven $E_a(t)$ der Abb. 9 in erster Näherung ermittelten Kurven der Verteilungsfunktion

[13]) Dabei kann Gl. [12] natürlich nur als eine dem betrachteten Modell gemäße Annäherung des tatsächlichen Stoffverhaltens angesehen werden. Immerhin besteht zwischen Gl. [12] und dem ersten Summanden einer von *Murnaghan* (25) angegebenen Deformationsfunktion, die sich bei Metallen gut bewährt hat, formale Übereinstimmung.

[14]) Die Werte der Moduln E_a und E sind in der gebräuchlichen Einheit dyn/cm² angegeben; zwischen p/mm² und dyn/cm² besteht der Zusammenhang: 1 p/mm² = $0{,}981 \cdot 10^5$ dyn/cm².

H_A der Relaxationszeiten τ dargestellt [zur Bestimmung vgl. z. B. (14)]. Der Verlauf dieser Kurven ist für die verschiedenen Polyäthylene sehr ähnlich, und es besteht wohl kein Zweifel, daß es sich bei allen Typen um den gleichen molekularen Relaxationsprozeß handelt, dessen Beweglichkeit mit steigendem Kristallisationsgrad c herabgesetzt wird, wie sich aus der Verschiebung der Kurven nach längeren Zeiten τ ergibt. Vergleicht man die (statischen) Elastizitätsmodulwerte mit Meßwerten des dynamischen (komplexen) Moduls (5, 9), so folgt, daß sich der vorliegende Relaxationsvorgang für das Material mit c (20 °C) = 0,76 z. B. bei Frequenzen um 100 Hz in einem Dämpfungsmaximum bei etwa 100 °C äußert. Dieser Vorgang, der als α-Prozeß bezeichnet wird, ist dynamisch in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern untersucht worden [vgl. die Zusammenstellungen in (6, 7)]. Danach verlagert sich das zugehörige Dämpfungsmaximum mit abnehmendem Kristallisationsgrad (bzw. mit wachsender Zahl der Verzweigungs- oder Vernetzungspunkte) bei gleicher Beanspruchungsfrequenz nach tieferen Temperaturen. Der Relaxationsprozeß vollzieht sich also, wie bereits bemerkt, mit abnehmendem Kristallisationsgrad c leichter; gleichzeitig sinkt seine Intensität (Höhe des Dämpfungsmaximums) mit abnehmendem c bei höheren Werten zunächst wenig, bei niedrigeren Werten stärker ab [vgl. (17, 26)]. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde allgemein gefolgert, daß der α-Prozeß mit Veränderungen zusammenhängt, die sich im Inneren oder in den Randzonen der kristallinen Bereiche vollziehen (6, 7).

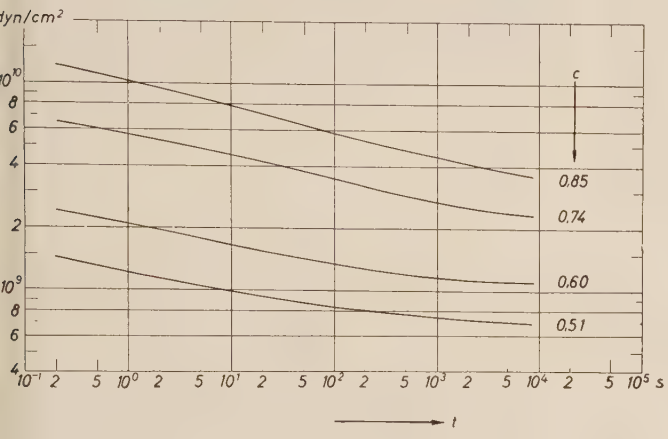


Abb. 8. Zeitkurven des Elastizitätsmoduls E für verschiedene Polyäthylene bei 40,7 °C

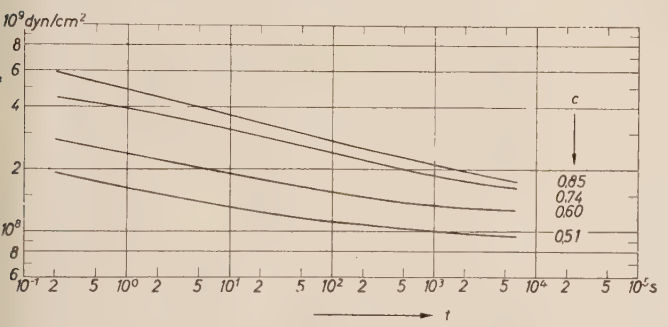


Abb. 9. Zeitkurven des Elastizitätsmoduls $E_a = E/g$ für verschiedene Polyäthylene bei 40,7 °C

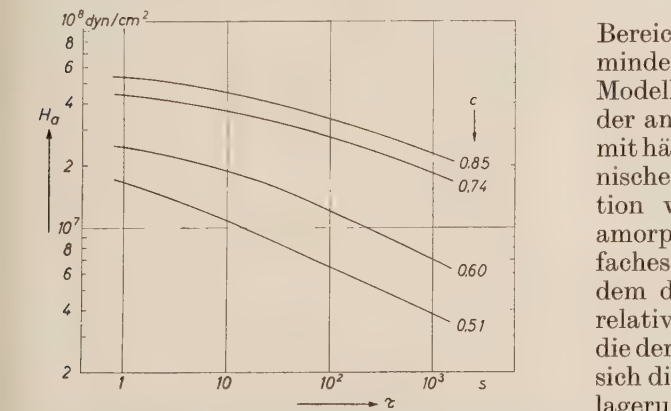


Abb. 10. Verteilungsfunktion H_a in Abhängigkeit von der Relaxationszeit τ für verschiedene Polyäthylene bei 40,7 °C; in erster Näherung ermittelt aus den Kurven in Abb. 9

Durch die vorangegangene Diskussion im vorliegenden Abschnitt 4 wird nun die Annahme nahe gelegt, daß es sich bei diesem Prozeß um Umlagerungen in der amorphen Phase handelt; denn mit der einzig möglichen Voraussetzung, daß die Kristallite „härter" als die amorphen Bereiche sind, folgt, daß die Deformation zumindest vorwiegend (nach der *Buecheschen* Modellvorstellung sogar ausschließlich) von der amorphen Phase aufgenommen wird. Damit hängen die Rückstellkraft, also die mechanische Spannung, und ihre Deformationsfunktion wesentlich von den Eigenschaften der amorphen Phase ab. Es ist deshalb kein einfaches Deformationsmodell vorstellbar, bei dem die von der Deformation unabhängige, relative Zeitabhängigkeit der Spannung durch die der kristallinen Phase gegeben wäre. Würde sich die Spannung z. B. durch molekulare Umlagerungen in den Kristalliten oder durch Orientierung der Kristallite selbst zeitlich ändern, so müßten sich damit die Spannung und die Deformation der amorphen Phase

ebenfalls zeitlich ändern; dann wäre aber eine von der Deformation unabhängige, relative Zeitabhängigkeit der Spannung äußerst unwahrscheinlich[15]).

Es bleibt zu zeigen, daß sich die vorliegenden Ergebnisse mit der Annahme molekularer Umlagerungen in der amorphen Phase deuten lassen, und daß diese Deutung nicht im Widerspruch zu den bisherigen Meßergebnissen anderer Autoren steht.

Hierfür genügt es auf Grund der im vorangegangenen benutzten Modellvorstellung, den Modul $E_a\,(t, c)$ der amorphen Phase zu betrachten, für den nach *Bueche* der in Gl. [7a] gegebene Ausdruck gelten sollte. Faßt man die Größen P, k, T und s^2 zur Konstanten K zusammen, so läßt sich aus Gl. [7a] und [7b] folgern:

$$\frac{R_s^2\,(t, c)}{3\,b\,(c)} = \frac{K}{E_a\,(t, c)}\,. \qquad [15]$$

Nimmt man ferner im Fall großer Zeiten die Gültigkeit der Beziehung [7c] an, so ergibt sich:

$$b\,(c) = \frac{K}{E_a\,(\infty, c)}\,. \qquad [16]$$

Nach Gl. [15] ist die mittlere Länge R_s der deformierbaren Kettenmoleküle nicht nur vom Kristallisationsgrad c, sondern „scheinbar" auch von der Zeit t abhängig. Das ist ohne weiteres plausibel, wenn man sich vorstellt, daß die Molekülketten außerhalb der Kristallite mit wachsendem Kristallisationsgrad näher zusammenrücken (33) und sich gleichzeitig „verspannen"; dadurch nehmen für die einzelnen Ketten die gegenseitigen Wechselwirkungskräfte zu und verringern, insbesondere in den Randbezirken der Kristallite, die für den gummielastischen Zustand maßgebende Beweglichkeit. Es ist daher eine gewisse (Relaxations-)Zeit für die Einstellung der Molekülketten auf das neue, durch die Deformation gegebene Gleichgewicht erforderlich. Für sehr große Zeiten entspricht die Länge der deformierbaren Kettenmoleküle dann dem „wahren" Abstand b der Kristallite, bei kleineren Zeiten ist sie dagegen „scheinbar" kleiner. Die Beweglichkeit des Prozesses ist in Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen und mit denen anderer Autoren um so größer, d. h. die Relaxationszeit ist um so kürzer, je weniger die Ketten verspannt sind, also je kleiner der Kristallisationsgrad ist. Gleichzeitig muß die Intensität des Prozesses mit abnehmendem „verspannten" Anteil der amorphen Phase, d. h. mit abnehmendem Kristallisationsgrad, kleiner werden.

Man kann versuchsweise die Werte $b\,(c)$ an Hand von Gl. [16] mit den aus dem Verhalten der Kurven in Abb. 9 und 10 abgeschätzten

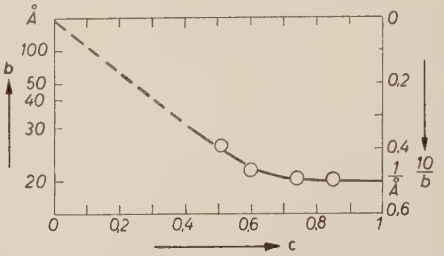


Abb. 11. Berechneter Kristallitabstand b in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad c verschiedener Polyäthylene bei 40,7 °C

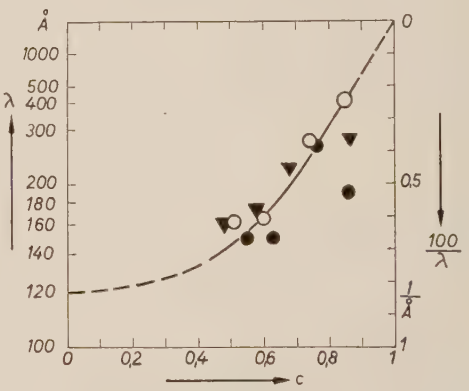


Abb. 12. Berechnete Kristallitlänge λ in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad c verschiedener Polyäthylene bei 40,7 °C (○). Zum Vergleich röntgenographische Meßwerte bei Raumtemperatur: ● siehe Fußnote 5, ▼ nach (18)

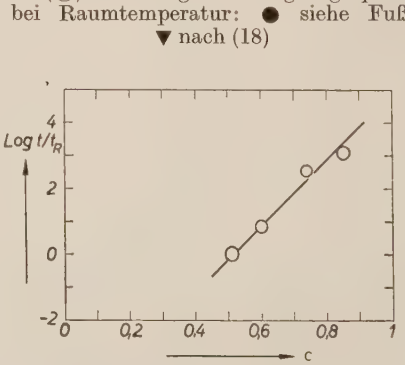


Abb. 13. Verschiebung log t/t_R der Zeitkurven des Elastizitätsmoduls E_a (Abb. 9) bzw. der Verteilungsfunktion H_a (Abb. 10) in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad c verschiedener Polyäthylene bei 40,7 °C

[15]) Außerdem zeigen die verschiedenen röntgenographischen Untersuchungen, daß sich der Zustand der kristallinen Phase erst bei sehr großen Deformationen, die zu einer Verstreckung der Materialien führen, merklich ändert. Bei kleineren Deformationen sind sowohl Zahl und Größe der Kristallite (27, 28) wie auch ihr Orientierungszustand (29, 30) von der Deformation praktisch unabhängig. Auch Umfaltungen der nach neuerer Vorstellung aus gefalteten Molekülketten aufgebauten Kristallite (31) sind erst bei größeren Deformationen zu erwarten (32).

Werten E_a (∞, c) ermitteln. In Tab. 3 sind diese Werte sowie die aus $b(c)$ unter Benutzung von Tab. 2 berechneten Werte $\lambda(c)$ und $\alpha(c)$ für die verschiedenen Polyäthylentypen zusammengestellt. Dabei wurde $E_a(\infty, c)$ für $c = 0{,}51$ aus der Kurve in Abb. 9 extrapoliert; für die übrigen Kristallisationsgrade wurden die Werte $E_a(\infty, c)$ aus der erforderlichen Ordinatenverschiebung bei einer Zeitreduktion der betreffenden Kurven in Abb. 9 oder 10 auf die Kurve für $c = 0{,}51$ gewonnen. Für die Berechnung der Konstanten K in Gl. [16] wurden $P = 1$, $k = 1{,}381 \cdot 10^{-16}$ dyn · cm/°C, $T = 313{,}9$ °K und $s^2 = 18 \cdot 10^{-16}$ cm² gesetzt [vgl. hierzu (3)].

Tabelle 3

c	$E_a(\infty, c)$ [dyn/cm²]	$b(c)$ [Å]	$\lambda(c)$ [Å]	$\alpha(c)$ [Å]
0,51	$0{,}94 \cdot 10^8$	25,6	161	143
0,60	$1{,}12 \cdot 10^8$	21,5	165	154
0,74	$1{,}18 \cdot 10^8$	20,4	271	261
0,85	$1{,}19 \cdot 10^8$	20,3	411	405

Zur Veranschaulichung der Abhängigkeit der Größen b und λ vom Kristallisationsgrad c sind die entsprechenden Kurven in Abb. 11 und 12 dargestellt; die Extrapolation dieser Kurven für $c = 0$ und $c = 1$ erlaubt die Annahme der Grenzwerte $b \to \infty$ (für $c \to 0$) und $\lambda \to \infty$ (für $c \to 1$), die der Erwartung entsprechen. In Abb. 12 sind außerdem röntgenographisch gemessene Werte λ eingetragen [vgl. Bildunterschrift[16])]. Diese stimmen mit den Werten aus Tab. 3 verhältnismäßig gut überein, wenn man berücksichtigt, daß die berechneten Werte im Mittel etwas zu groß sein können, da bei deren Ermittlung unter Umständen noch „amorphe", aber praktisch unbewegliche Molekülbereiche als „kristallin" erfaßt werden. Der Vollständigkeit halber ist in Abb. 13 die bei der Ermittlung von E_a (∞, c) erforderliche Zeitverschiebung der Kurven in Abb. 9 oder 10 in Abhängigkeit von c dargestellt: mit abnehmendem Kristallisationsgrad verschieben sich die Kurven im Bereich der vorliegenden Werte näherungsweise proportional $\log t$ nach kürzeren Zeiten.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit ist den Farbwerken Hoechst AG für die Lieferung der Meßproben und die Genehmigung, die daran gewonnenen Meßergebnisse zu veröffentlichen, zu Dank verpflichtet. Zu danken hat er ferner Herrn Dr. *H. Oberst* (Farbwerke Hoechst AG) und seinen Mitarb., Herrn Dr. *L. Bohn* und Herrn Dr. *F. Linhardt*, für anregende Diskussionen, Herrn cand. phys. *K. Vogel* für seine Mitarbeit bei der Zusammenstellung der Ergebnisse und Herrn *H.-H. Schmidt* für die Ausführung der Messungen.

[16]) Für die nach (18) eingetragenen Werte wurde zur Umrechnung der Dichte ϱ in den Kristallisationsgrad c die Darstellung in Abb. 1 benutzt.

Zusammenfassung

Das Spannungsrelaxationsverhalten von vier Polyäthylenen verschiedenen Kristallisationsgrades wurde bei konstanter Temperatur (40,7 °C) in Abhängigkeit von der Deformation gemessen. Es zeigt sich, daß die Kurvenscharen der Spannung σ bis zu Deformationen ε von 10 ... 20%, bei denen bereits Kaltverstreckung einsetzt, durch eine Beziehung der Form $\sigma(t, \varepsilon, c) = E_a(t, c) \cdot f[\varepsilon \cdot g(c)]$ wiedergegeben werden können (t: Zeit, c: Kristallisationsgrad); d. h., daß die relative Zeitabhängigkeit der Spannung von der gewählten Deformation in diesem Bereich unabhängig ist. Unter der speziellen Annahme, daß das elastische Stoffverhalten im vorliegenden Meßbereich praktisch ausschließlich durch das der amorphen Phase gegeben ist, wird in Anlehnung an die *Mooney-Rivlin*sche Theorie für endliche Verformungen die Funktion

$$f = (1 - 1/[1 + \varepsilon \cdot g(c)]^2)/2$$

hergeleitet, mit der das gemessene Deformationsverhalten gut beschrieben werden kann. Die Funktion $g(c)$ und der Elastizitätsmodul $E_a(t, c)$ der amorphen Phase lassen sich auf Grund der *Buecheschen* Modellvorstellung partiell-kristalliner Stoffe mit molekularen Kenngrößen verknüpfen; die so ermittelten Werte der Kristallitabmessungen stimmen befriedigend mit röntgenographischen Meßwerten überein.

Schrifttum

1) *Sperati, C. A., W. A. Franta* und *H. W. Starkweather* jr., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6127–6133 (1953).
2) *Catsiff, E., J. Offenbach* und *A. V. Tobolsky*, J. Colloid Sci. **11**, 48–50 (1956).
3) *Bueche, F.*, J. Polymer Sci. **22**, 113–122 (1956).
4) *Nagamatsu, K., T. Takemura, T. Yoshitomi* und *T. Takemoto*, J. Polymer Sci. **33**, 515–518 (1958).
5) *Oberst, H.* und *L. Bohn*, Rheol. Acta **1**, 608 (1961).
6) *Woodward, A. E.* und *J. A. Sauer*, Fortschr. Hochpolym.-Forschg. **1**, 114–158 (1958).
7) *Hendus, H., G. Schnell, H. Thurn* und *K. A. Wolf*, Erg. exakte Naturwiss. **31**, 221–380 (1959).
8) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren Bd. 4, Kap. 2 (bearbeitet von *A. J. Staverman* u. *F. Schwarzl*) (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
9) *Becker, G. W.* (unveröffentlichte Messungen).
10) *Yoshitomi, T., K. Nagamatsu* und *K. Kosiyama*, J. Polymer Sci. **27**, 335–347 (1958).
11) *Schwarz, A.*, Kunststoffe **48**, 292–298 (1958).
12) *Becker, G. W.* und *H. Oberst*, Kolloid-Z. **148**, 6–16 (1956).
13) *Sommer, W.*, Kolloid-Z. **167**, 97–131 (1959).
14) *Becker, G. W.*, Kolloid-Z. **167**, 44–55 (1959).
15) *Nichols, J. B.*, J. Appl. Phys. **25**, 840–847 (1954).
16) *Willbourn, A. H.*, J. Polymer Sci. **34**, 569–597 (1959).
17) *Nielsen, L. E.*, J. Appl. Phys. **25**, 1209–1212 (1954).
18) *Reding, F. P.*, J. Polymer Sci. **32**, 487–502 (1958).

Bei Drucken von 800 kg/cm² erhält man im Falle von Polyacrolein und Polyacrylnitril weiße, kreideartige Prüfkörper mit geringer mechanischer Festigkeit. Mit steigendem Preßdruck werden die Proben immer fester und durchsichtiger. Glasklare Prüfkörper erhält man schließlich, wenn man die Prüfkörper mehrfach mit dem Höchstdruck von 18000 kg/cm² belastet und dann wieder entlastet. Abb. 1 zeigt eine Reihe von Prüfkörpern, die mit verschiedenen Preßdrucken hergestellt wurden; an dem untergelegten Textstreifen erkennt man die wachsende Durchsichtigkeit mit steigendem Preßdruck.

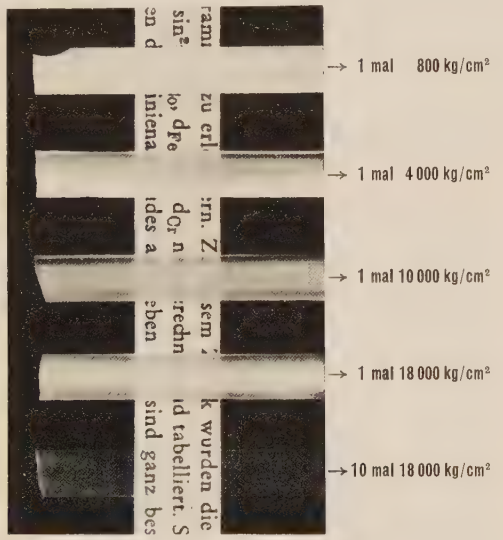


Abb. 1. Abhängigkeit der Durchsichtigkeit von Polyacroleinpreßkörpern vom Preßdruck

Ganz ähnliche Eigenschaften haben Preßkörper aus Hartgummipulver, nur sind diese völlig undurchsichtig, da Hartgummi sowohl als Plattenmaterial wie auch als Pulver dunkelbraun ist. Bei 800 kg/cm² hergestellte Hartgummipreßkörper haben eine so geringe mechanische Festigkeit, daß sie nicht mehr zu handhaben sind; sie zerfallen sehr leicht. Bei 18000 kg/cm² hergestellte Prüfkörper haben eine höhere mechanische Festigkeit als die bei 800 kg/cm² hergestellten.

Quellungsmessungen

Um den Vernetzungsgrad hochpolymerer Stoffe quantitativ zu bestimmen, untersucht man im allgemeinen die Volumenzunahme eines Prüfkörpers in einem geeigneten Lösungsmittel.

Aus dieser Volumenzunahme läßt sich im Falle schwach vernetzter Stoffe nach einer von *Flory* (15) entwickelten Theorie die Vernetzungsdichte zahlenmäßig errechnen. Unglücklicherweise ist die Theorie nicht auf hochvernetzte Systeme anwendbar, für deren Behandlung noch keine brauchbaren Ansätze vorhanden sind [vgl. *Alfrey* (16)]. In erster Näherung gilt jedoch immer, daß die Volumenzunahme bei der Quellung ein Maß für die Dichte der Vernetzungsstellen ist, und man kann daher aus Quellungsuntersuchungen an hochvernetzten Systemen zumindest qualitative Aussagen über den Vernetzungsgrad gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Quellung von gepreßtem Hartgummipulver, Polyacroleinpulver und Polyacrylnitrilpulver sowie die Quellung einer Hartgummiplatte in geeigneten Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur untersucht. Die Proben hatten eine Größe von 15 mm × 6 mm × 0,5 mm, und es ergaben sich folgende Befunde:

1. *Polyacrylnitril* in Dimethylformamid

Gepreßte Proben aus Polyacrylnitrilpulver lösen sich unabhängig vom Preßdruck vollständig in Dimethylformamid, woraus folgt, daß in diesem Material unter dem Einfluß des Druckes keine Vernetzungsstellen entstehen.

2. *Hartgummi* in Benzol

Proben aus Hartgummipulver, die mit einer einzigen Pressung bei 800 kg/cm² hergestellt wurden, zerfallen in Benzol nach etwa 5 sec in die einzelnen Pulverkörnchen, während Proben, die mit 10 Pressungen bei 18000 kg/cm² hergestellt wurden, nach etwa 2 Minuten zerfallen. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten von Hartgummiplatten, die in Benzol (im Gleichgewichtszustand) auf das 1,2fache ihres Ausgangsvolumens aufquellen, aber nicht zerfallen.

Aus diesen Messungen folgt, daß unter dem Einfluß des Druckes die untereinander stark vernetzten Molekülketten der Hartgummikörner nur schwach ineinander geschoben werden und daher einen geringen Zusammenhalt haben. Beim Eindringen des Lösungsmittels zerfallen die Preßkörper rasch in die einzelnen Körner. Die Körner quellen dann im Verlauf von Stunden im gleichen Maße wie die Hartgummiplatte. Neue Vernetzungsstellen zwischen den einzelnen Körnern sind mithin unter dem Einfluß des Druckes nicht aufgetreten.

3. *Polyacrolein* in Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid ist wegen seines polaren Charakters ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele hochmolekulare Stoffe und ist auch imstande, bestimmte Polyacroleine bei einer Temperatur von +180° C zu lösen (23). Bei dieser Temperatur werden wahrscheinlich die intermolekularen Vernetzungsstellen (C—O—C-Verknüpfungen) aufgehoben, und das Polyacrolein liegt dann in unvernetzter Form vor, in der es löslich ist. Bei Zimmertemperatur kann das hier untersuchte Poly-

acrolein jedoch nicht in Dimethylsulfoxyd gelöst werden, da es in der Struktur [4] vorliegt. Die einzelnen Pulverkörnchen quellen wegen des hohen Vernetzungsgrades nur schwach auf.

Dimethylsulfoxid erschien daher als geeignetes Lösungsmittel zur Untersuchung des Quellverhaltens von Polyacrolein-Preßkörpern bei Zimmertemperatur. Da Polyacrolein stark hygroskopisch ist und auch in gepreßtem Zustand Wasser aus der Luft aufnimmt, wurden alle Untersuchungen an sorgfältig getrocknetem Material vorgenommen. Es ergaben sich folgende Befunde:

Proben, die mit einer Pressung bei 800 kg/cm² hergestellt wurden, gehen in Dimethylsulfoxid bei Zimmertemperatur weder in Lösung, noch zerfallen sie in ihre Pulverbestandteile. Sie quellen im Gleichgewichtszustand etwa auf das 6fache ihres Ausgangsvolumens auf. Proben, die mit 10 Pressungen bei 18000 kg/cm² hergestellt wurden, zeigen das gleiche Verhalten, nur ist hier die Quellung wesentlich geringer. Sie beträgt im Gleichgewichtszustand etwa das 2,5fache des Ausgangsvolumens.

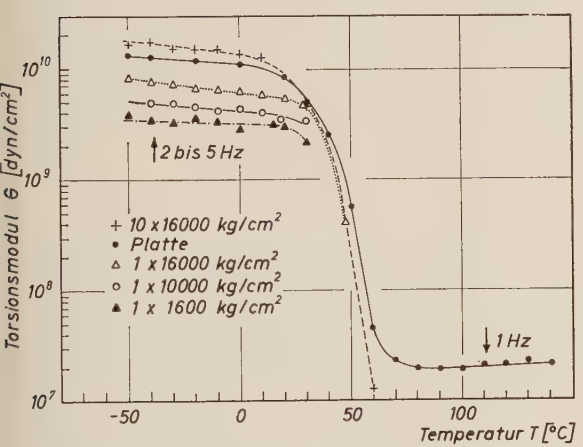


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G von Hartgummi, gemessen an einer Platte und verschieden stark gepreßten Pulvern

Aus diesen beiden Beobachtungen muß geschlossen werden, daß im Gegensatz zum Polyacrylnitril und zum Hartgummi beim Pressen des Polyacroleins ein chemischer Prozeß abläuft, dergestalt, daß zwischen den einzelnen Pulverkörnchen Vernetzungen auftreten, wobei der Vernetzungsgrad vom Preßdruck abhängt. Wäre keine Vernetzung eingetreten, so müßten die Proben wie im Falle des Hartgummis im Lösungsmittel in ihre Pulverbestandteile zerfallen.

Ob die Vernetzungsreaktion eine reine Druckreaktion ist oder wegen der mit der Pressung verbundenen Erwärmung der Pulverkörnchen an den Spitzen und Kanten zustandekommt, kann nicht entschieden werden.

Mechanische Untersuchungen

Von *Wolf* et al. (17, 18, 19) liegen zahlreiche Untersuchungen über den Zusammenhang der mechanischen Eigenschaften von Hochpolymeren mit deren Struktur vor. Durch diese Untersuchungen wurde gezeigt, wie sich aus der Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls Rückschlüsse ziehen lassen auf die Vernetzung eines Materials, seine Kristallinität, das Vorhandensein sterisch hindernder Seitengruppen und anderer Eigenschaften mehr.

Wir entschlossen uns daher, mit Hilfe des von *Schmieder* und *Wolf* (17) beschriebenen Verfahrens, Messungen an Preßkörpern aus Polyacrolein durchzuführen, um dessen mechanische Eigenschaften zu ermitteln und eine Bestätigung der aus den Quellungsmessungen gefolgerten Ansicht über die Vernetzung des Polyacroleins während der Pressung zu erhalten. Diese Messungen wurden wiederum ergänzt durch analoge Untersuchungen an Preßkörpern aus Polyacrylnitril und Preßkörpern aus gepulvertem Hartgummi.

Die Apparatur zur Messung der Torsionsschwingungen entsprach in ihrem Aufbau weitgehend der von *Schmieder* und *Wolf* (17) beschriebenen. Die Temperierung der Meßkammer erfolgte mittels geheizter bzw. gekühlter Preßluft in einem Bereich von —160° C bis + 360° C. Die Messungen ergaben folgendes:

Hartgummi

In Abb. 2 ist die Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G von Hartgummi dargestellt. Die Meßfrequenz – die nicht im gesamten Temperaturbereich streng konstant ist – ist als Parameter an den einzelnen Kurvenabschnitten vermerkt. Die ausgezogene Kurve, die sich bis zu einer Temperatur von +140° C erstreckt, bezieht sich auf Messungen an einer Hartgummiplatte. Die anderen Kurven beziehen sich auf Messungen an Preßkörpern aus Hartgummipulver, die mit verschiedenen Drucken hergestellt wurden. Wie man sieht, verlaufen alle Kurven unterhalb von +20° C nahezu parallel, und der Torsionsmodul G steigt bei konstanter Temperatur T mit dem Preßdruck an. Dieses Verhalten ist zu erwarten; denn mit steigendem Druck werden die einzelnen Pulverkörnchen immer dichter zusammengedrückt, der Zusammenhalt wird fester und damit der Torsionsmodul größer.

Oberhalb der Zimmertemperatur *ändern sich* in der Gegend von 40° C bis 60° C die *Probendimensionen* sehr stark. Infolge der Erwärmung dehnen sich die Proben

Bei Drucken von 800 kg/cm² erhält man im Falle von Polyacrolein und Polyacrylnitril weiße, kreideartige Prüfkörper mit geringer mechanischer Festigkeit. Mit steigendem Preßdruck werden die Proben immer fester und durchsichtiger. Glasklare Prüfkörper erhält man schließlich, wenn man die Prüfkörper mehrfach mit dem Höchstdruck von 18000 kg/cm² belastet und dann wieder entlastet. Abb. 1 zeigt eine Reihe von Prüfkörpern, die mit verschiedenen Preßdrucken hergestellt wurden; an dem untergelegten Textstreifen erkennt man die wachsende Durchsichtigkeit mit steigendem Preßdruck.

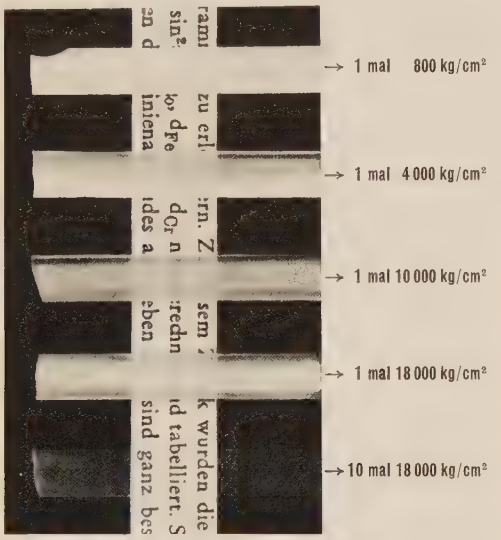


Abb. 1. Abhängigkeit der Durchsichtigkeit von Polyacroleinpreßkörpern vom Preßdruck

Ganz ähnliche Eigenschaften haben Preßkörper aus Hartgummipulver, nur sind diese völlig undurchsichtig, da Hartgummi sowohl als Plattenmaterial wie auch als Pulver dunkelbraun ist. Bei 800 kg/cm² hergestellte Hartgummipreßkörper haben eine so geringe mechanische Festigkeit, daß sie nicht mehr zu handhaben sind; sie zerfallen sehr leicht. Bei 18000 kg/cm² hergestellte Prüfkörper haben eine höhere mechanische Festigkeit als die bei 800 kg/cm² hergestellten.

Quellungsmessungen

Um den Vernetzungsgrad hochpolymerer Stoffe quantitativ zu bestimmen, untersucht man im allgemeinen die Volumenzunahme eines Prüfkörpers in einem geeigneten Lösungsmittel.

Aus dieser Volumenzunahme läßt sich im Falle schwach vernetzter Stoffe nach einer von *Flory* (15) entwickelten Theorie die Vernetzungsdichte zahlenmäßig errechnen. Unglücklicherweise ist die Theorie nicht auf hochvernetzte Systeme anwendbar, für deren Behandlung noch keine brauchbaren Ansätze vorhanden sind [vgl. *Alfrey* (16)]. In erster Näherung gilt jedoch immer, daß die Volumenzunahme bei der Quellung ein Maß für die Dichte der Vernetzungsstellen ist, und man kann daher aus Quellungsuntersuchungen an hochvernetzten Systemen zumindest qualitative Aussagen über den Vernetzungsgrad gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Quellung von gepreßtem Hartgummipulver, Polyacroleinpulver und Polyacrylnitrilpulver sowie die Quellung einer Hartgummiplatte in geeigneten Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur untersucht. Die Proben hatten eine Größe von 15 mm × 6 mm × 0,5 mm, und es ergaben sich folgende Befunde:

1. *Polyacrylnitril* in Dimethylformamid

Gepreßte Proben aus Polyacrylnitrilpulver lösen sich unabhängig vom Preßdruck vollständig in Dimethylformamid, woraus folgt, daß in diesem Material unter dem Einfluß des Druckes keine Vernetzungsstellen entstehen.

2. *Hartgummi* in Benzol

Proben aus Hartgummipulver, die mit einer einzigen Pressung bei 800 kg/cm² hergestellt wurden, zerfallen in Benzol nach etwa 5 sec in die einzelnen Pulverkörnchen, während Proben, die mit 10 Pressungen bei 18000 kg/cm² hergestellt wurden, nach etwa 2 Minuten zerfallen. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten von Hartgummiplatten, die in Benzol (im Gleichgewichtszustand) auf das 1,2fache ihres Ausgangsvolumens aufquellen, aber nicht zerfallen.

Aus diesen Messungen folgt, daß unter dem Einfluß des Druckes die untereinander stark vernetzten Molekülketten der Hartgummikörner nur schwach ineinander geschoben werden und daher einen geringen Zusammenhalt haben. Beim Eindringen des Lösungsmittels zerfallen die Preßkörper rasch in die einzelnen Körner. Die Körner quellen dann im Verlauf von Stunden im gleichen Maße wie die Hartgummiplatte. Neue Vernetzungsstellen zwischen den einzelnen Körnern sind mithin unter dem Einfluß des Druckes nicht aufgetreten.

3. *Polyacrolein* in Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid ist wegen seines polaren Charakters ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele hochmolekulare Stoffe und ist auch imstande, bestimmte Polyacroleine bei einer Temperatur von +180° C zu lösen (23). Bei dieser Temperatur werden wahrscheinlich die intermolekularen Vernetzungsstellen (C—O—C-Verknüpfungen) aufgehoben, und das Polyacrolein liegt dann in unvernetzter Form vor, in der es löslich ist. Bei Zimmertemperatur kann das hier untersuchte Poly-

acrolein jedoch nicht in Dimethylsulfoxyd gelöst werden, da es in der Struktur [4] vorliegt. Die einzelnen Pulverkörnchen quellen wegen des hohen Vernetzungsgrades nur schwach auf.

Dimethylsulfoxid erschien daher als geeignetes Lösungsmittel zur Untersuchung des Quellverhaltens von Polyacrolein-Preßkörpern bei Zimmertemperatur. Da Polyacrolein stark hygroskopisch ist und auch in gepreßtem Zustand Wasser aus der Luft aufnimmt, wurden alle Untersuchungen an sorgfältig getrocknetem Material vorgenommen. Es ergaben sich folgende Befunde:

Proben, die mit einer Pressung bei 800 kg/cm² hergestellt wurden, gehen in Dimethylsulfoxid bei Zimmertemperatur weder in Lösung, noch zerfallen sie in ihre Pulverbestandteile. Sie quellen im Gleichgewichtszustand etwa auf das 6fache ihres Ausgangsvolumens auf. Proben, die mit 10 Pressungen bei 18000 kg/cm² hergestellt wurden, zeigen das gleiche Verhalten, nur ist hier die Quellung wesentlich geringer. Sie beträgt im Gleichgewichtszustand etwa das 2,5fache des Ausgangsvolumens.

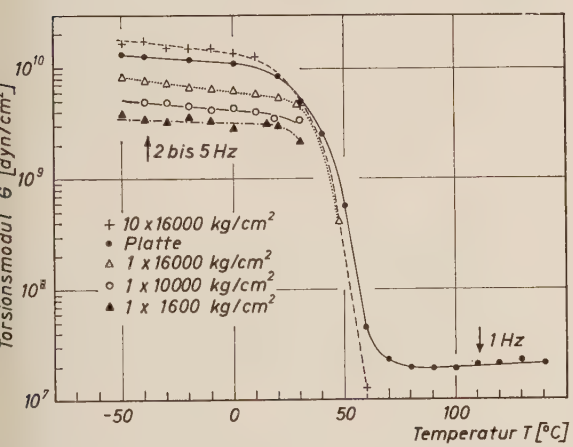


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G von Hartgummi, gemessen an einer Platte und verschieden stark gepreßten Pulvern

Aus diesen beiden Beobachtungen muß geschlossen werden, daß im Gegensatz zum Polyacrylnitril und zum Hartgummi beim Pressen des Polyacroleins ein chemischer Prozeß abläuft, dergestalt, daß zwischen den einzelnen Pulverkörnchen Vernetzungen auftreten, wobei der Vernetzungsgrad vom Preßdruck abhängt. Wäre keine Vernetzung eingetreten, so müßten die Proben wie im Falle des Hartgummis im Lösungsmittel in ihre Pulverbestandteile zerfallen.

Ob die Vernetzungsreaktion eine reine Druckreaktion ist oder wegen der mit der Pressung verbundenen Erwärmung der Pulverkörnchen an den Spitzen und Kanten zustandekommt, kann nicht entschieden werden.

Mechanische Untersuchungen

Von *Wolf* et al. (17, 18, 19) liegen zahlreiche Untersuchungen über den Zusammenhang der mechanischen Eigenschaften von Hochpolymeren mit deren Struktur vor. Durch diese Untersuchungen wurde gezeigt, wie sich aus der Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls Rückschlüsse ziehen lassen auf die Vernetzung eines Materials, seine Kristallinität, das Vorhandensein sterisch hindernder Seitengruppen und anderer Eigenschaften mehr.

Wir entschlossen uns daher, mit Hilfe des von *Schmieder* und *Wolf* (17) beschriebenen Verfahrens, Messungen an Preßkörpern aus Polyacrolein durchzuführen, um dessen mechanische Eigenschaften zu ermitteln und eine Bestätigung der aus den Quellungsmessungen gefolgerten Ansicht über die Vernetzung des Polyacroleins während der Pressung zu erhalten. Diese Messungen wurden wiederum ergänzt durch analoge Untersuchungen an Preßkörpern aus Polyacrylnitril und Preßkörpern aus gepulvertem Hartgummi.

Die Apparatur zur Messung der Torsionsschwingungen entsprach in ihrem Aufbau weitgehend der von *Schmieder* und *Wolf* (17) beschriebenen. Die Temperierung der Meßkammer erfolgte mittels geheizter bzw. gekühlter Preßluft in einem Bereich von —160° C bis + 360° C. Die Messungen ergaben folgendes:

Hartgummi

In Abb. 2 ist die Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G von Hartgummi dargestellt. Die Meßfrequenz – die nicht im gesamten Temperaturbereich streng konstant ist – ist als Parameter an den einzelnen Kurvenabschnitten vermerkt. Die ausgezogene Kurve, die sich bis zu einer Temperatur von + 140° C erstreckt, bezieht sich auf Messungen an einer Hartgummiplatte. Die anderen Kurven beziehen sich auf Messungen an Preßkörpern aus Hartgummipulver, die mit verschiedenen Drucken hergestellt wurden. Wie man sieht, verlaufen alle Kurven unterhalb von + 20° C nahezu parallel, und der Torsionsmodul G steigt bei konstanter Temperatur T mit dem Preßdruck an. Dieses Verhalten ist zu erwarten; denn mit steigendem Druck werden die einzelnen Pulverkörnchen immer dichter zusammengedrückt, der Zusammenhalt wird fester und damit der Torsionsmodul größer.

Oberhalb der Zimmertemperatur *ändern sich* in der Gegend von 40° C bis 60° C die *Probendimensionen* sehr stark. Infolge der Erwärmung dehnen sich die Proben

in der Richtung, in der der Preßdruck wirkte, beträchtlich aus. Die Dicke wächst *irreversibel* je nach der Größe des Preßdruckes bis auf etwa das 1,7fache ihres Ausgangswertes. Die in Abb. 2 dargestellten Kurven an Preßkörpern sind daher oberhalb von 40° C auf den jeweiligen Probenquerschnitt korrigiert.

Gleichzeitig mit der Änderung der Probendimensionen verlieren die Preßkörper ihren mechanischen Zusammenhalt, und bei der Torsionsmessung zerfallen alle Preßkörper in der Gegend von 40° C bis 60° C. (Die Belastung der Probe durch die Torsionsscheibe beträgt etwa 500 g/cm².) Daraus und durch Vergleich mit den Messungen an der Hartgummiplatte folgt, daß der durch die Pressung erzwungene Zusammenhalt nicht sehr stark ist und daß zwischen den einzelnen Pulverkörnchen keine Vernetzungsstellen neu gebildet wurden. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der Quellungsmessungen.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors ergibt einen völlig identischen Kurvenverlauf für die Hartgummiplatte und den Preßkörper, der

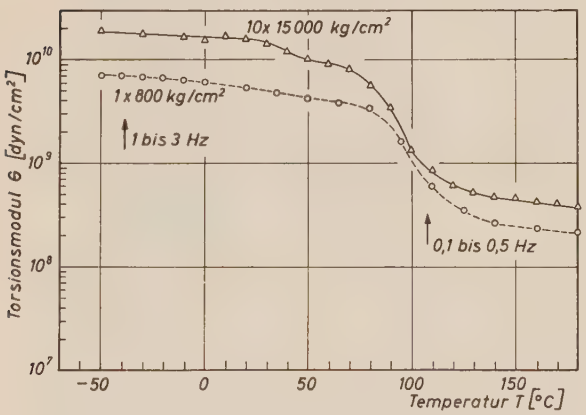


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G von Polyacrylnitril, gemessen an verschieden stark gepreßten Pulvern

mit 10 Pressungen bei 16000 kg/cm² hergestellt wurde. Das Maximum des Verlustes liegt in beiden Fällen bei einer Temperatur von +57° C. Bei den anderen Preßkörpern konnte das Maximum nicht ermittelt werden, weil diese schon bei Temperaturen unterhalb von +50° C zerfallen. *Ein Einfluß* des Preßdruckes *auf die Temperaturlage des Verlustmaximums* ist mithin aus den vorliegenden Messungen nicht zu entnehmen.

Polyacrylnitril

In Abb. 3 ist die Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G von Polyacrylnitril dargestellt. Die Meßfrequenz ist wieder als Parameter an den einzelnen Kurvenabschnitten vermerkt.

Die beiden Kurven beziehen sich auf Messungen an Preßkörpern aus Polyacrylnitrilpulver, die bei verschiedenen Drucken hergestellt wurden. Ähnlich wie beim Hartgummi verlaufen beide Kurven im eingefrorenen Zustand (unterhalb von +70° C) nahezu parallel, das gleiche gilt im Temperaturbereich oberhalb +130° C. Wiederum steigen die Torsionsmoduli mit steigendem Preßdruck an, während der mechanische Verlustfaktor mit steigendem Preßdruck kleiner wird. Aus dem Temperaturverlauf des Torsionsmoduls und des Verlustfaktors erkennt man außerdem, daß der Preßdruck bei der Herstellung der Probe auf die Temperaturlage des Erweichungsbereiches keinen Einfluß hat.

Eine außergewöhnliche Änderung der Probendimensionen bei Erwärmung konnte bei Polyacrylnitril im Gegensatz zu Hartgummi nicht gefunden werden. Der Zusammenhalt der einzelnen Pulverkörnchen ist selbst bei den kleinsten Preßdrucken so gut, daß die mechanische Festigkeit der Proben Messungen bis über 200° C zuläßt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Quellungsuntersuchungen, über die im vorigen Abschnitt berichtet wurde.

Polyacrolein

In Analogie zu den Untersuchungen an Hartgummi und Polyacrylnitril wurde die Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von Polyacrolein untersucht, und zwar an Preßkörpern, die mit verschiedenen Drucken hergestellt worden waren. Dabei ergab sich bei Preßkörpern, die mit geringem Druck (1mal 800 kg/cm²) hergestellt waren, der in Abb. 4 dargestellte Verlauf von G und d (ausgezogene Kurven). Wie man sieht, bleibt G bis zu einer Temperatur von etwa 100° C nahezu konstant und fällt dann ab. Bei 140° C hat G seinen kleinsten Wert und steigt danach wieder an. Der mechanische Verlustfaktor d hat bei 140° C ein ausgeprägtes Maximum. Während der Messung schrumpft die Probe irreversibel in allen Dimensionen um etwa 10%, und die mechanische Festigkeit steigt beträchtlich an. Die Schrumpfung beginnt jedoch erst bei 100° C. Aus diesem Grund sind in Abb. 4 alle Meßwerte oberhalb 100° C auf die tatsächlichen Probendimensionen umgerechnet. Wenn man die untersuchte Probe erneut mißt, so findet

man den in Abb. 4 gestrichelt dargestellten Kurvenverlauf von G und d, und man erkennt, daß das Minimum von G und das Maximum von d nunmehr verschwunden sind.

Die Ursache für dieses Verhalten ist entweder das Eintreten einer Kristallisation in der Probe oder aber das Auftreten von Vernetzungsstellen. Von *Wolf* und *Schmieder* (22) sind zahlreiche Untersuchungen an partiell kristallinen makromolekularen Stoffen beschrieben worden, bei denen der Torsionsmodul infolge eintretender Kristallisation einen ähnlichen Temperaturverlauf hat

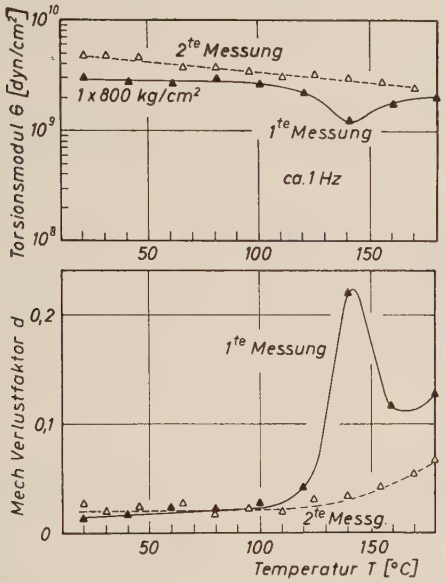


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von Polyacrolein, gemessen an Pulver, das mit 800 kg/cm² gepreßt wurde

wie in unserem Falle. Aus Röntgenuntersuchungen, über die weiter unten noch berichtet wird, folgt jedoch eindeutig, daß bei der Erwärmung von Polyacrolein keine Kristallisation stattfindet, und mithin muß der Effekt der Modulerhöhung ausschließlich einer Vernetzungsreaktion zugeschrieben werden. In der Gegend von 140° C wird vermutlich die Grundkette des Polyacroleins beweglich, wodurch der Modulabfall zustandekommt, damit können aber auch reaktionsfähige Gruppen einander nahekommen und miteinander reagieren. Auf diese Weise bilden sich zwischen den einzelnen Pulverkörnchen und wahrscheinlich auch innerhalb derselben neue Vernetzungsstellen. Die Vernetzung ist begleitet von der beschriebenen Schrumpfung der Probe und der Erhöhung der Festigkeit. Es soll noch bemerkt werden, daß die Proben trotz der zusätzlichen Vernetzungen weiterhin kreideartiges Aussehen haben.

Prüfkörper, die bei höheren Drucken hergestellt wurden, zeigen genau das gleiche Verhalten: Bei einer Temperatur oberhalb 140° C tritt ein Minimum des Torsionsmoduls und ein Maximum des Verlustes auf. Die Temperaturlage dieser Extremwerte hängt jedoch vom Preßdruck ab und beträgt z. B. 170° C für einen Prüfkörper, der 10mal mit 18000 kg/cm² gepreßt wurde. Die Größe des Torsionsmoduls unterhalb dieser Reaktionstemperatur hängt genau wie im Falle von Polyacrylnitril und Hartgummi vom Preßdruck ab, dergestalt, daß G mit steigendem Druck zunimmt.

Ausführlich untersucht wurden glasklare Preßkörper, die mit 10 Pressungen bei 18000 kg/cm² hergestellt wurden. Die Untersuchungen erstreckten sich zunächst über einen Temperaturbereich von $-160°$ C bis $+360°$ C, doch zeigte sich alsbald, daß oberhalb $+180°$ C chemische Veränderungen im Polyacrolein auftreten, die zunächst zu einer Gelbfärbung und bei höheren Temperaturen zu einer Braun- bzw. Schwarzfärbung der Proben führen. Diese Veränderungen wurden auch in Stickstoffatmosphäre beobachtet und bei Proben, die oberflächlich mit Aluminium bedampft waren, wodurch der Einfluß von Luftsauerstoff weitgehend ausgeschaltet wurde.

In Abb. 5 ist im oberen Teil der Figur der Verlauf des Torsionsmoduls G im Temperaturbereich von $-160°$ C bis $+260°$ C dargestellt, während im unteren Teil der Figur der Temperaturverlauf des mechanischen Verlustfaktors d dargestellt ist. Wie man sieht, nimmt der Torsionsmodul im gesamten untersuchten Temperaturbereich nur schwach ab, nämlich von $1{,}7 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² bei $-160°$ C auf $3{,}5 \cdot 10^{9}$ dyn/cm² bei $+260°$ C, und es bestehen keinerlei Anzeichen für einen Erweichungsbereich, einen kautschukelastischen Bereich oder einen Fließbereich, wie dies bei fast allen bekannten hochpolymeren Materialien der Fall ist. Im Kurvenverlauf von $G(T)$ erkennt man allerdings zwei schwache Stufen, die von ausgeprägten Verlustmaxima begleitet sind. Sie liegen bei $-100°$ C und bei $+170°$ C. Das Verlustmaximum und der Modulanstieg bei $+170°$ C müssen wie im Falle der schwach gepreßten Proben (Abb. 4) als Folge von Vernetzungsreaktionen angesehen werden.

Die Höhe dieses Verlustmaximums ist wegen der Vernetzungsreaktion naturgemäß

zeitabhängig. In dem Maße, wie das Maximum von d abnimmt, steigt der Torsionsmodul G an. Diese Zeitabhängigkeit der mechanischen Messungen bedeutet, daß sich bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten der Meßapparatur verschiedene Meßkurven ergeben. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen kristallisierende Substanzen, da der Kristallisationseffekt ebenfalls zeitabhängig ist.

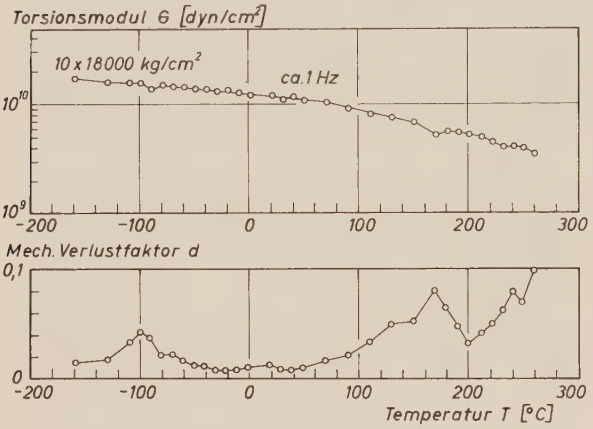


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von Polyacrolein, gemessen an Pulver, das mit 18000 kg/cm² gepreßt wurde

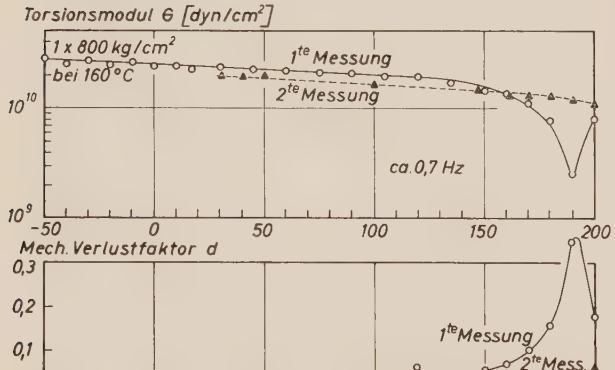


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von Polyacrolein, gemessen an einem Pulver, das mit 800 kg/cm² bei 160° C gepreßt wurde

Das Verlustmaximum bei -100° C muß wohl dem Beweglichwerden von Seitengruppen zugeordnet werden, doch lassen sich darüber aus den vorliegenden Messungen keine näheren Aussagen machen.

Die bisherigen Untersuchungen lassen erkennen, daß Polyacroleinpulver sowohl durch Anwendung hoher Drucke bei Zimmertemperatur als auch durch Temperung bei 140° C bis 170° C vernetzt werden kann. Mithin sollte man erwarten, daß man durch Pressen bei niedrigem Druck und gleichzeitiger Erwärmung auf etwa 160° C Prüfkörper erhält, die im Aussehen und den mechanischen Eigenschaften den Prüfkörpern gleichen, die unter hohem Druck bei Zimmertemperatur hergestellt wurden. Zur Nachprüfung dieser Vermutung wurde Polyacroleinpulver 7 Minuten lang bei einem Druck von 800 kg/cm² bei einer Temperatur von $+160$° C getempert. Dabei erhält man in der Tat einen homogenen, glasklaren Prüfkörper, der im Aussehen vollkommen den Prüfkörpern gleicht, die bei Zimmertemperatur mit 10 Pressungen bei 18000 kg/cm² hergestellt wurden.

Die Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls und des mechanischen Verlustfaktors einer solchen Probe ist in Abb. 6 graphisch dargestellt. Man sollte nun erwarten, daß die Vernetzungsreaktion in der Presse bereits vollständig abgelaufen ist und mithin der Torsionsmodul in der Gegend von 160° C bis 180° C kein Minimum mehr durchläuft. Wie man sieht, ist jedoch das Gegenteil der Fall. Bei $+180$° C liegt ein Maximum des Verlustes und ein Minimum des Torsionsmoduls. Diese Extrema treten bei einer Wiederholungsmessung nicht mehr auf, wodurch angezeigt wird, daß die Vernetzungsreaktion in der Presse nicht vollständig abgelaufen ist. Eine nähere Untersuchung der Reaktionsdauer mittels Torsionsmodul- und Verlustmessung an ungetemperten Proben ergab, daß bei einer konstanten Temperatur von 180° C die Reaktionszeit etwa 50 Minuten beträgt. Wenn man in Erkenntnis dieser Tatsache Polyacroleinpulver bei geringem Druck etwa eine Stunde lang bei 160° C tempert, erhält man jedoch Prüfkörper, die so glasartig sind, daß sie bei Entnahme aus der Form in viele kleine Splitter zerspringen und damit für eine nähere Untersuchung unbrauchbar sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich Polyacroleinpulver durch Anwendung von geeigneten Drucken zu einem glasklaren Körper zusammenpressen läßt, bei dem die einzelnen Pulverkörnchen durch chemische Vernetzungsstellen miteinander verbunden sind. Die so erhaltenen Körper sind mechanisch fest, aber spröde und weder löslich noch schmelzbar.

Bei Erwärmung auf Temperaturen von 140° C bis 180° C bilden sich weitere Vernetzungsstellen, gleichzeitig *schrumpfen* die

Proben *beträchtlich*. So wurde z. B. gefunden, daß sich das Volumen von Proben, die bei 800 kg/cm² hergestellt und innerhalb von 90 Minuten von Zimmertemperatur auf 180° C erwärmt und dann 15 Minuten lang bei 180° C getempert wurden, um 35% verringerte. Bei Proben, die mit 10 Pressungen bei 18000 kg/cm² hergestellt und der gleichen Wärmebehandlung unterzogen wurden, verringerte sich das Volumen dagegen nur um 18%. Die so behandelten Proben zeigten auch eine wesentlich geringere Quellung in Dimethylsulfoxid als die nicht getemperten Proben, nämlich 90% für beide Proben, unabhängig vom Preßdruck.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls und des mechanischen Verlustfaktors solcher Proben ergibt sich, daß diese Körper wegen der hohen Vernetzung keinen Erweichungsbereich haben. Eine ähnliche Beobachtung haben kürzlich *Wolf* et al. (20) für Naturkautschuk mitgeteilt, der mit einer Bestrahlungsdosis von 2800 Mr vernetzt wurde und bei welchem sich infolge der hohen Vernetzung (6 Monomereinheiten zwischen 2 Vernetzungsstellen) ein ähnlicher Temperaturverlauf des Torsionsmoduls ergab.

Röntgenuntersuchungen

Im vorangehenden Kapitel war über solche Besonderheiten im Temperaturverlauf des Torsionsmoduls und des mechanischen Verlustfaktors von Polyacrolein berichtet worden, deren Ursache sowohl eine Vernetzungsreaktion als auch ein Kristallisationseffekt sein konnte.

Zur Klärung dieser Frage wurden Röntgenuntersuchungen durchgeführt, und zwar an Pulver, ferner an einem Preßkörper, der mit 10 Pressungen bei 18000 kg/cm² hergestellt wurde, und endlich an einem ebensolchen, der noch zusätzlich innerhalb von 90 Minuten von Zimmertemperatur auf 180° C erwärmt und dann etwa 15 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten wurde. Als Aufnahmetechnik wurde die Methode nach *Debye-Scherrer* gewählt, verwandt wurde Cu K_α-Strahlung, und die Belichtungszeit betrug 12 Stunden[2]).

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 7 dargestellt. Dort sind die photometrisch gewonnenen Schwärzungen der Röntgenaufnahmen in relativen Einheiten gegen den Ablenkungswinkel 2 θ aufgetragen. Die obere Kurve bezieht sich auf Polyacroleinpulver, die mittlere auf einen Preßkörper aus diesem Pulver und die untere auf einen getemperten Preßkörper. Wie man sieht, ergeben sich in allen drei Fällen typische Flüssigkeitsdiagramme, was im Falle des Pulvers schon früher von *Schulz* (6) mitgeteilt wurde. Alle Diagramme zeigen zwei verwaschene Ringe, von denen der innere wesentlich intensiver ist. Bei näherer Betrachtung der Diagramme erkennt man allerdings, daß infolge der Pressung und der Erwärmung die Intensitäten der Ringe verändert werden. Genaue Vergleiche der Ringintensitäten lassen sich jedoch nicht durchführen, da die Aufnahmen nicht unter genau gleichen Bedingungen hergestellt und entwickelt wurden.

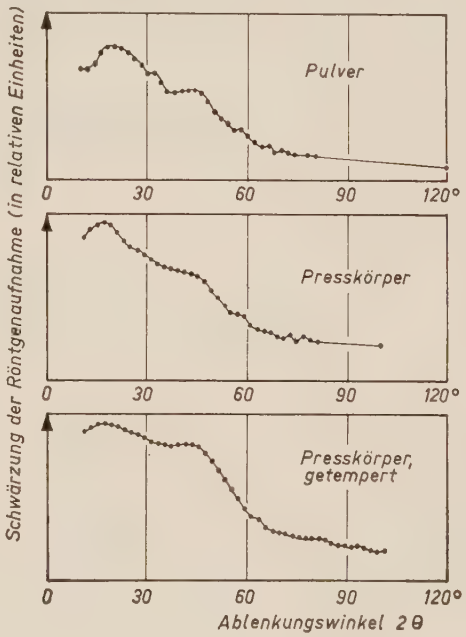


Abb. 7. Röntgenstreuung von Polyacrolein, gemessen an Pulver und Preßkörpern

Das eindeutige Resultat dieser Untersuchungen ist jedenfalls, daß beim Pressen oder Tempern von Polyacrolein keine Kristallisation auftritt, und mithin müssen die beobachteten Effekte ausschließlich einer Vernetzungsreaktion zugeschrieben werden.

Ultrarotuntersuchungen

Im Zusammenhang mit den berichteten Befunden tritt die Frage auf, welcher Art die Vernetzungsreaktion ist, die unter Druck bzw. bei höherer Temperatur im Polyacrolein abläuft. Die genaue Beantwortung dieser Frage geht jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus, und daher sollen

[2]) Für die Durchführung der Röntgenaufnahmen bin ich Herrn Dr. *Th. Hahn* vom Mineralogischen Institut der Universität Frankfurt am Main zu besonderem Dank verpflichtet.

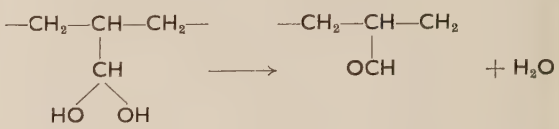
hier nur verschiedene mögliche Mechanismen zur Diskussion gestellt werden. Es kann jedoch nicht entschieden werden, welcher der wahrscheinlichste ist. Die Überlegungen stützen sich auf Ultrarotuntersuchungen im Wellenlängenbereich von 2,5 μ bis 15 μ.

Von *Schulz* (6) wurden bereits früher Ultrarotuntersuchungen an Polyacrolein mitgeteilt. Die Proben, die zu diesen Untersuchungen verwandt wurden, wurden aus Polyacroleinpulver hergestellt, das in der üblichen Weise mit Kaliumbromid zu Tabletten verpreßt wurde. Es war nun interessant festzustellen, wieweit sich das Ultrarotspektrum unserer Polyacroleinpreßkörper von dem von *Schulz* beschriebenen Spektrum unterschied. Zu diesem Zweck wurden Preßkörper aus Polyacroleinpulver (Redoxpolymerisat) mit einer Dicke von 15 μ hergestellt. Der Preßdruck betrug 18000 kg/cm², jedoch erhält man bei so geringen Probendicken schon nach dem ersten Pressen eine glasklare Folie. Diese Folien wurden in einem *Perkin-Elmer*-Ultrarotspektrographen Modell 137 untersucht.

Es ergab sich das in Abb. 8, Kurve a, dargestellte Spektrum[3]), welches nahezu völlig identisch mit dem von *Schulz* (6) mitgeteilten Spektrum für Pulver ist (vgl. Abb. 2 der zitierten Arbeit).

Dies bedeutet, daß die Vernetzung mit einer solchen Änderung der chemischen Struktur des Polyacroleins verbunden ist, die im Ultrarotspektrum nicht zu erkennen ist. Dieser Fall liegt z. B. vor, wenn die Vernetzung dadurch zustande kommt, daß intramolekulare Aldehydhydratäthergruppen in intermolekulare übergehen, also keine anderen Bindungstypen hinzukommen. Eine andere Möglichkeit wäre z. B. die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Aldehydhydratäthergruppe. Auch diese Reaktion liefert keine anderen Bindungstypen und ist mithin im Ultrarotspektrum nicht zu erkennen.

Im Gegensatz dazu steht das Verhalten von Proben, die auf die gleiche Art wie oben hergestellt und innerhalb von 90 Minuten von Zimmertemperatur auf 180° C erwärmt und dann etwa 15 Minuten lang auf 180° C gehalten wurden. Das Ultrarotspektrum einer solchen Probe ist in Abb. 8, Kurve b, wiedergegeben, und man erkennt im Vergleich zur Kurve a eine starke Vergrößerung der Carbonylbande bei 5,8 μ und eine Verkleinerung der OH-Bande bei 2,8 μ. Vermutlich ist in diesem Falle wegen der hohen Temperatur der Vernetzung ein zweiter Prozeß überlagert, nämlich der Austritt von Wasser aus Aldehydhydratgruppen. Dabei entstehen freie Aldehydgruppen:



Dies würde die Zunahme der Carbonylgruppen auf Kosten der Hydroxylgruppen erklären.

Eine andere mögliche Erklärung wäre noch eine Abbaureaktion des Polyacroleins bei 180° C. Die dabei freiwerdenden aldehydhaltigen Bruchstücke bleiben zunächst in der Probe eingeschlossen und bewirken so eine beträchtliche Zunahme der Carbonylgruppen.

Schließlich besteht auch noch die Möglichkeit, daß die beschriebenen Änderungen im UR-Spektrum durch eine Autoxydation des Polyacroleins hervorgerufen werden.

Herrn Prof. Dr. *W. Kern* und Herrn Priv. Doz. Dr. *R. C. Schulz* vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz bin ich für zahlreiche Anregungen und fruchtbare Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet.

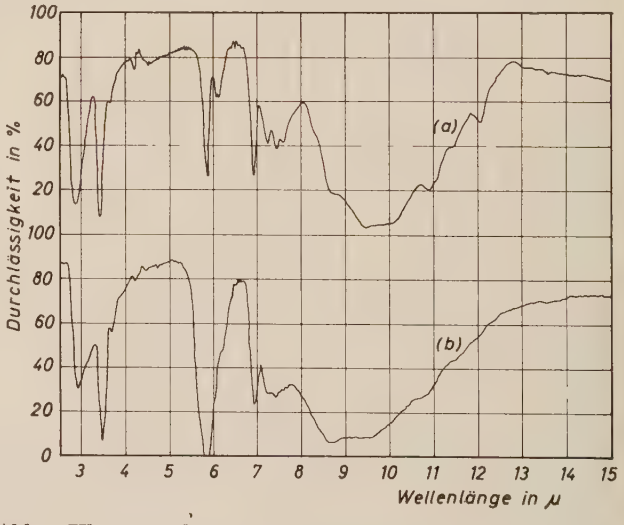


Abb. 8. Ultrarotspektrum von Polyacrolein, gemessen an einem Preßkörper von 15 μ Dicke, (a) ungetempert, (b) bei 180° C getempert

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Preßversuche an pulverförmigem Polyacrolein im Druckbereich von 800 kg/cm² bis 18000 kg/cm² berichtet. Dabei wurde gefunden, daß unter der Einwirkung des Druckes im Polyacrolein eine Vernetzungsreaktion eintritt. Bei Erwärmung von Polyacrolein auf 140° C bis 180° C wurde ebenfalls eine Vernetzungsreaktion beobachtet. Verschiedene Mechanismen für diese Reaktionen werden diskutiert. Untersucht wurde das Quellverhalten,

[3]) Für die Durchführung der Ultrarotmessungen bin ich Herrn Dr. *H. Cherdron* vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz zu großem Dank verpflichtet.

die Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls und des mechanischen Verlustfaktors, die Ultrarotabsorption und die Röntgenstreuung von Preßkörpern aus Polyacrolein. Zu Vergleichszwecken wurden Preßkörper aus Polyacrylnitril- und Hartgummi-Pulver mit in die Untersuchungen einbezogen.

Schrifttum

1) *Schulz, R. C.*, Makromol. Chem. **17**, 62 (1955/1956).
2) *Schulz, R. C.* und *W. Kern*, Makromol. Chem. **18/19**, 4 (1956).
3) *Schulz, R. C., H. Fauth* und *W. Kern*, Makromol. Chem. **20**, 161 (1956).
4) *Schulz, R. C.*, Kunststoffe **47**, 303 (1957).
5) *Schulz, R. C., H. Cherdron* und *W. Kern*, Makromol. Chem. **24**, 141 (1957).
6) *Schulz, R. C.*, Kunststoffe **48**, 257 (1958).
7) *Cherdron, H., R. C. Schulz* und *W. Kern*, Makromol. Chem. **32**, 197 (1959).
8) *Schulz, R. C.*, Kunststoffe – Plastics **6**, H. 1, 32 (1959).
9) *Arzhakov, S. A., E. E. Rylov* und *B. P. Starkman*, Vysokomol. Soed. **1**, 1351 (1959).
10) *Arzhakov, S. A., E. E. Rylov, B. P. Starkman*, Vysokomol. Soed. **1**, 1357 (1959).
11) *Arzhakov, S. A., E. E. Rylov, B. P. Starkman*, Vysokomol. Soed. **1**, 1438 (1959).
12) *Ovčinnikov, J. V., K. S. Minsker* und *L. A. Igonin*, Vysokomol. Soed. **2**, 306 (1960).
13) *Matsuoka, S.*, und *B. Maxwell*, J. Polymer Sci. **32**, 131 (1958).
14) *Gehrke, P.*, Schmelzen und glasige Erstarrung von Hochpolymeren unter hohen Drucken. Dissertation (Aachen 1960).
15) *Flory, P. J.*, J. Chem. Physics **18**, 108 (1950).
16) *Alfrey, T.*, Mechanical Behavior of High Polymers, S. 268 (New York 1948).
17) *Schmieder, K.* u. *K. Wolf*, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).
18) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
19) *Hendus, H., G. Schnell, H. Thurn* und *K. A. Wolf*, Erg. exakt. Naturwiss. **31**, 220 (1959).
20) *Wolf, K. A., D. Heinze, K. Schmieder* und *Gg. Schnell*, Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959, Sektion I, Vortrag IA 8 (Weinheim 1959).
21) *Igonin, L. A., J. V. Ovčinnikov* und *S. A. Arzhakov*, Doklady Akad. Nauk SSSR **120**, 1062 (1958); Rubber Chem. Technol. **32**, 527 (1959).
22) *Wolf, K.* und *K. Schmieder*, Ricerca Sci. Suppl. A **25**, 732 (1955).
23) *Hank, R.*, Unveröffentlichte Messungen, Hanau 1960.

Aus dem Deutschen Kunststoffinstitut in Darmstadt

Das Ultrarotspektrum von isotaktischem Polypropylen zwischen 1500 cm^{-1} und 330 cm^{-1}

Von G. Gramberg

Mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 6. Januar 1961)

1. Einleitung

Das UR-Spektrum des isotaktischen Polypropylens wurde in der letzten Zeit in mehreren Arbeiten untersucht (1–5). Kürzlich veröffentlichten *Liang, Lytton* und *Boone* Spektren von deuterierten Polypropylenen (6). In allen diesen Arbeiten ist jedoch noch keine eindeutige Zuordnung aller Absorptionsbanden gelungen. Insbesondere bestanden bisher noch weitgehend Unklarheiten über die Banden unterhalb 1500 cm^{-1}, die durch Skelett- und Deformationsschwingungen hervorgerufen werden. Die hohe Symmetrie der Polypropylenmolekeln ermöglicht es jedoch, die Frequenzen der Skelettschwingungen zu berechnen. Im folgenden wird über eine Zuordnung der Banden im Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} zu den Ergebnissen dieser Berechnung berichtet.

2. Experimentelles

Die UR-Spektren von zwei Sorten isotaktischer Polypropylenfolien und einer Probe ataktischen Polypropylens wurden mit einem *Leitz*-Spektrographen mit NaCl- und CsBr-Prisma aufgenommen. Polarisierte Spektren wurden an isotaktischen Folien aufgenommen, die bei Zimmertemperatur bis auf siebenfache Länge gedehnt worden waren.

Wie Röntgenaufnahmen ergaben, unterscheiden sich die beiden isotaktischen Proben durch ihren Ordnungszustand: Während die eine Probe scharfe Röntgenreflexe aufweist, ergibt die andere nur zwei breite Maxima. Nach *Natta* und Mitarb. (7) handelt es sich nur im ersten Fall um wirklich kristallines Material, während im zweiten Fall die Molekeln zwar in derselben gestreckten Gestalt vorliegen, aber in Querrichtung nur mangelhaft geordnet sind. Im UR-Spektrum ist kein Unterschied zwischen den beiden Proben festzustellen. Hieraus läßt sich schließen, daß die Wechselwirkung benachbarter Molekeln im Kristall sich nicht auf die Eigenschwingungen auswirkt. Dies stimmt auch damit überein, daß sich aus den Spektren keine Anhaltspunkte für eine Aufspaltung der Eigenfrequenzen der isolierten Molekel im Kristallverband ergeben.

3. Symmetriebetrachtungen

Die Eigenschwingungen der isotaktischen Polypropylenmolekel sind schon von *Peraldo* (1) gruppentheoretisch behandelt worden. Abb. 1 zeigt die Struktur, die diese Molekel nach *Natta* und Mitarb. (8) im kristallinen Zustand besitzt. Das einzige Symmetrieelement ist eine dreizählige Schraubachse. Diese Anordnung besitzt 25 symmetrische Schwingungen (A), die achsenparallel polarisierte Absorption (π-Komponenten) hervorrufen, und

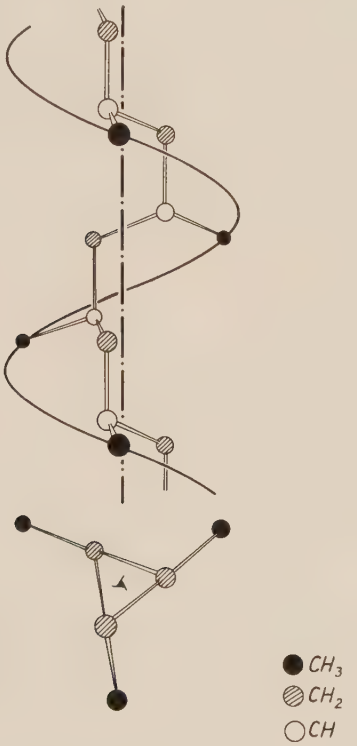


Abb. 1. Struktur der isotaktischen Polypropylenmolekel Nach *Natta* (8)

26 je zweifach entartete Schwingungen (E), die achsensenkrecht polarisierte Absorption (σ-Komponenten) hervorrufen. Die Verteilung dieser Schwingungen auf Valenz- und Deformationsschwingungen der CH-, CH_2- und CH_3-Gruppen und auf die Skelettschwingungen zeigt Tab. 1. Die ungefähre Lage der Schwingungen der Kohlenwasserstoffgruppen ist bekannt: Die Valenzschwingungen liegen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} und die Deformationsschwingungen zwischen 700 und 1500 cm^{-1} (mit Ausnahme der Twistingschwingung der CH_3-Gruppe, die bei einer wesentlich tieferen Frequenz liegt).

Anschaulich entsprechen den beiden Symmetrietypen Schwingungen, bei denen benachbarte Monomere eine Phasendifferenz von 0° bzw. $\pm 120°$ haben, was sich aus der Bedingung ergibt, daß nur diejenigen Schwingungen ultrarotaktiv sein können, bei denen analoge Atome aller Elementarzellen in Phase schwingen, d. h. jedes dritte Monomere in der Kette dieselbe Bewegung ausführt.

Tabelle 1

Anzahl der ultrarotaktiven Schwingungen des isotaktischen Polypropylens

	Symmetrietyp A (einfach)	Symmetrietyp E (zweifach entartet)
Valenzschwingungen der CH-, CH_2- und CH_3-Gruppen	6	6
Deformationsschwingungen der CH-, CH_2- und CH_3-Gruppen	12	12
Skelettschwingungen	7	8

4. Berechnung der Skelettschwingungen

Zur Gewinnung von Anhaltspunkten für die Lage der Skelettschwingungen wurden die Eigenfrequenzen des Kohlenstoffgerüsts mit Hilfe des Valenzkraftmodells unter folgenden Voraussetzungen berechnet:

1. Es wurde die in Abb. 1 angegebene Molekelstruktur zugrunde gelegt; die Valenzwinkel wurden zu 109,5° angenommen.

2. Die CH-, CH_2- und CH_3-Gruppen wurden als starre Massenpunkte behandelt.

3. Die Valenzkraftkonstanten wurden für Änderungen der Valenzabstände zu $k_l = 4{,}65 \cdot 10^5$ dyn/cm, für Änderungen der Valenzwinkel zu $k_\Theta = 0{,}465 \cdot 10^5$ dyn/cm $= k_l/10$ angenommen. Diese Werte ergeben gute Übereinstimmung mit den Eigenfrequenzen von Kettenkohlenwasserstoffen mit Isopropyl- und Isobutyl-Endgruppen (9).

Die 27zeilige Säkulardeterminante läßt sich aus der potentiellen Energie

$$V = {}^1/_2 [\Sigma k_l (\Delta L_{ij})^2 + \Sigma k_\Theta (L\, \Delta\Theta_{ijk})^2]$$

einer Elementarzelle ableiten.

Hierin bezeichnet L_{ij} den Valenzabstand zwischen den Kohlenstoffatomen i und j und Θ_{ijk} den Valenzwinkel, der durch die Kohlenstoffatome i, j und k mit dem Scheitel bei dem Atom j gebildet wird. Die Summen erstrecken sich über die neun Valenzabstände

Tabelle 2

Berechnete Skelettfrequenzen des isotaktischen Polypropylens

Symmetrietyp	Wellenzahlen (cm^{-1})
A	1315, 1179, 952, 501, 393, 252, 120
E	1279, 1201, 948, 526, 438, 311, 141, $\sim$ 0,5

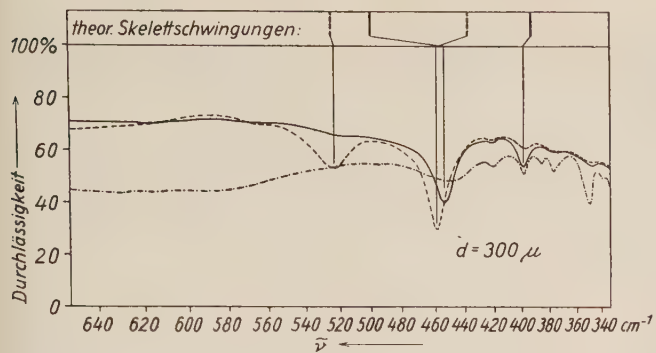


Abb. 2. UR-Spektrum und berechnete Skelettschwingungen von gestrecktem isotaktischem Polypropylen im CsBr-Bereich. Polarisiertes Licht. ——— Elektrischer Vektor E parallel zur Streckrichtung (π), - - - - - E senkrecht zur Streckrichtung (σ). ------- geschmolzenes isotaktisches Polypropylen (190° C, unpolarisiertes Licht). Unterhalb 420 cm^{-1} treten mehrere Banden auf, die durch adsorbiertes Wasser hervorgerufen werden. Die polarisierten Spektren wurden deshalb an einer Probe aufgenommen, die 8 Tage bei 60° C über P_2O_5 getrocknet worden war. Trotzdem sind die stärkeren Wasserbanden noch nicht völlig verschwunden. Sie sind aber weniger intensiv als an der nicht getrockneten geschmolzenen Probe. Eine von ihnen ist der Skelettschwingung bei 397 cm^{-1} überlagert

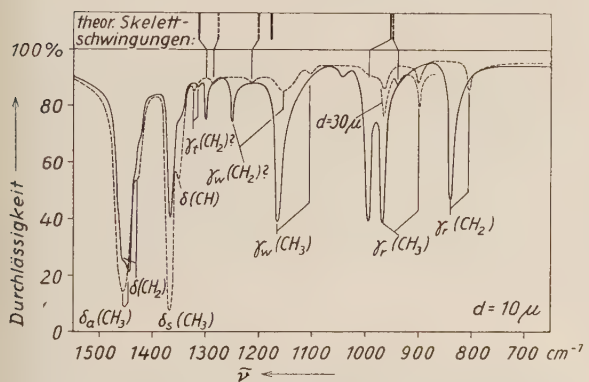


Abb. 3. UR-Spektrum und berechnete Skelettschwingungen von gestrecktem isotaktischem Polypropylen im NaCl-Bereich unterhalb 1500 cm^{-1}. Polarisiertes Licht. ——— E parallel zur Streckrichtung. - - - - - - E senkrecht zur Streckrichtung

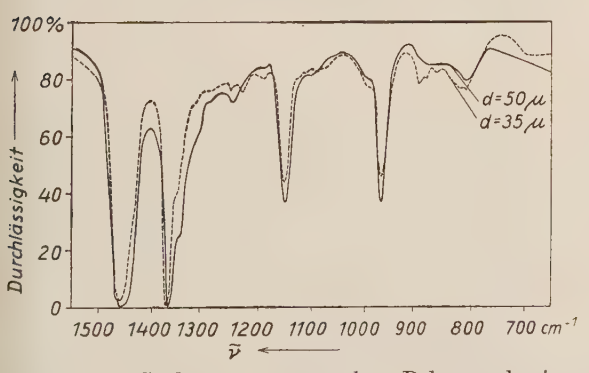


Abb. 4. UR-Spektrum von amorphem Polypropylen im NaCl-Bereich unterhalb 1500 cm^{-1}. Unpolarisiertes Licht. ——— isotaktisches Polypropylen, geschmolzen (190° C), - - - - - - ataktisches Polypropylen (30° C)

L_{ij} bzw. die zwölf Valenzwinkel Θ_{ijk} in einer Elementarzelle. Die Säkulardeterminante wurde mit Hilfe von Symmetriekoordinaten in Unterdeterminanten für die beiden Symmetrietypen separiert, deren Eigenwerte mit einer elektronischen Rechenmaschine IBM 650 bestimmt wurden. Die so berechneten Eigenfrequenzen zeigt Tabelle 2.

5. Diskussion

Einige der gemessenen Spektren von Polypropylen im CsBr- und NaCl-Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} sind in den Abb. 2–4 dargestellt. Die berechnete Lage der Skelettschwingungen ist in Abb. 2 und 3 zum Vergleich eingezeichnet.

Im CsBr-Gebiet (330–650 cm^{-1}, Abb. 2) sind nach Tab. 2 zwei entartete (438 und 526 cm^{-1}) und zwei symmetrische (393 und 501 cm^{-1}) Skelettschwingungen zu erwarten. Die entsprechenden vier Banden werden tatsächlich mit der richtigen Polarisation gefunden. Die eine der beiden π-Komponenten liegt 50 cm^{-1} niedriger als berechnet, während die Lage der anderen drei Komponenten wesentlich besser mit der Rechnung übereinstimmt.

Die Zuordnung der Skelettschwingungen im NaCl-Gebiet (Abb. 3) stößt auf größere Schwierigkeiten, weil in diesem Gebiet auch die Deformationsschwingungen der CH-, CH_2- und CH_3-Gruppen liegen. Die Spektren deuterierter Polypropylene (6) erlauben es, eine Anzahl von Banden diesen Schwingungen zuzuordnen.

Die beiden Banden bei 809 cm^{-1} (σ) und 842 cm^{-1} (π) können den Rockingschwingungen der CH_2-Gruppen zugeordnet werden. Die Zuordnung der Bande bei 842 cm^{-1} zu einer Skelettschwingung erscheint unvereinbar mit den berechneten Skelettfrequenzen. Die Tatsache, daß diese Bande durch das Schmelzen stark beeinflußt wird, widerspricht der Zuordnung zu einer CH_2-Rockingschwingung nicht, da von dieser Schwingung bekannt ist, daß sie stark von dem Kohlenstoffgerüst beeinflußt wird.

Von den folgenden beiden Banden bei 972 cm^{-1} (π) und 997 cm^{-1} (π) kann die erste einer CH_3-Rockingschwingung und die zweite der bei 952 cm^{-1} berechneten Skelettschwingung zugeordnet werden. Die große Intensität der Skelettschwingung dürfte auf Kopplung mit der benachbarten Rockingschwingung beruhen. Die Bande bei 997 cm^{-1} verschwindet im amorphen Polypropylen fast

restlos. Dies ist zu erwarten, da die scharfe Frequenz der Skelettschwingung an die dreizählige Schraubachse der Molekel gebunden ist, die im ataktischen oder geschmolzenen isotaktischen Polypropylen nicht mehr vorliegt.

Eine sehr schwache Bande mit achsensenkrechter Polarisation, die ebenfalls in der Schmelze verschwindet und daher der hier berechneten entarteten Skelettschwingung zugeordnet werden kann, liegt bei 940 cm^{-1} (σ). Die Bande bei 899 cm^{-1} (σ) gehört der hier noch zu erwartenden entarteten CH_3-Rockingschwingung an.

Nicht ganz eindeutig ist die Zuordnung der beiden Banden bei 1044 cm^{-1} (π) und 1103 cm^{-1} (σ). Wahrscheinlich ist die erste auf eine Oberschwingung und die zweite auf eine CH_3-Waggingschwingung zurückzuführen.

Die starke Bande bei 1168 cm^{-1} (π), die ebenfalls in der Schmelze verschwindet, gehört einer CH_3-Waggingschwingung an (6). Die benachbarte breite Bande bei 1153 cm^{-1} (σ) ist für die amorphe Substanz charakteristisch: Sie ist im amorphen Polypropylen wesentlich stärker als im kristallinen. Das Auftreten einer ähnlichen Bande bei 800 cm^{-1} in dem Polypropylen, in dem die CH_2-Gruppen deuteriert sind, deutet darauf hin, daß sie einer Waggingschwingung der CH_2-Gruppen und nicht der CH_3-Gruppen angehört.

Bei 1179 cm^{-1} sollte nach der Rechnung eine Skelettschwingung mit achsenparalleler Polarisation liegen. Eine entsprechende Bande ist im UR-Spektrum nicht festzustellen. Möglicherweise wird sie von der stark absorbierenden Waggingschwingung bei 1168 cm^{-1} überdeckt.

Die übrigen drei Skelettschwingungen lassen sich den Banden bei 1220 cm^{-1} (σ), 1296 cm^{-1} (σ) und 1305 cm^{-1} (π) zuordnen, die alle in der Schmelze nicht auftreten. Die Bande bei 1256 cm^{-1} (π) bleibt in der Schmelze erhalten und dürfte einer Waggingschwingung der CH- oder CH_2-Gruppen zuzuordnen sein. Das Dublett bei 1330 cm^{-1}, das ebenfalls auch in der Schmelze auftritt, kann den Twistingschwingungen der CH_2-Gruppen zugeordnet werden, die im Polyäthylen bei fast der gleichen Frequenz liegen.

Von den zehn im NaCl- und CsBr-Bereich erwarteten Skelettschwingungen konnten somit neun im Spektrum identifiziert werden. Die Abweichungen von der berechneten Frequenz betragen bis zu 50 cm^{-1}. Von den zu erwartenden Deformationsschwingungen der Kohlenwasserstoff-Gruppen treten nicht alle in beiden Polarisationsrichtungen mit beobachtbarer Intensität auf. Umgekehrt können alle im Spektrum beobachtbaren Banden den erwarteten Molekelschwingungen zugeordnet werden, jedoch ist diese Zuordnung in einigen Fällen nicht eindeutig.

Während die Frequenz und Zahl der Ultrarotbanden somit weitgehend erklärt werden konnte, erscheinen ihre Intensitäten zum Teil recht unverständlich. Insbesondere sind entgegen der Erwartung die auf die Rockingschwingungen zurückzuführenden Banden bei Polarisation in Streckrichtung stärker als bei Polarisation senkrecht dazu. Ferner ist schwer verständlich, daß die Waggingschwingung der CH_3-Gruppe im amorphen Material keine Absorption hervorruft, während die auf der Rockingschwingung beruhende Bande unverändert auftritt. Die Klärung dieser Fragen bedarf weiterer experimenteller und theoretischer Arbeit.

Herrn Professor Dr. *Hellwege* danke ich für Anregungen und Diskussionen zu dieser Arbeit. Ferner danke ich den Firmen Kalle, Wiesbaden, und Farbwerke Hoechst für die zur Verfügung gestellten Polypropylenproben, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des Rechenautomaten und Herrn *G. Günther* für die Hilfe beim Programmieren.

Zusammenfassung

Die Frequenzen der Skelettschwingungen von isotaktischem Polypropylen werden mit Hilfe des Valenzkraft-Modells berechnet und mit den im UR-Spektrum gemessenen Frequenzen verglichen. Die Übereinstimmung ist so gut, daß eine Zuordnung der Banden zu den Molekelschwingungen gegeben werden kann. Dagegen können die Intensitätsverhältnisse nicht geklärt werden.

Schrifttum

1) *Peraldo, M.*, Gazz. chim. ital. **89**, 798 (1959).
2) *Abe, K.* u. *K. Yanagisawa*, J. Polymer Sci. **36**, 536 (1959).
3) *Prokowskij, E. I.* u. *M. V. Wolkenstein*, Dokl. Akad. Nauk USSR, **115**, 552 (1957).
4) *Tobin, M. C.*, J. Phys. Chem. **64**, 216 (1960).
5) *Krimm, S.*, Fortschr. Hochpol.-Forschung **2**, 135 (1960).
6) *Liang, C. Y., M. R. Lytton* u. *C. J. Boone*, J. Polymer Sci. **44**, 549 (1960).
7) *Natta, G., M. Peraldo* u. *P. Corradini*, Rend. Accad. Lincei **26**, 14 (1959).
8) *Natta, G., P. Corradini* u. *M. Cesari*, Rend. Accad. Lincei **21**, 365 (1956).
9) *Sutherland, G. B. B. M.* u. *D. M. Simpson*, J. Chem. Phys. **15**, 153 (1947).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg

Porenstrukturuntersuchungen von Kunstharzaustauschern durch Austauschadsorption großer organischer Farbstoffe

Von K. Gärtner, R. Grießbach und E. Anton

Mit 5 Abbildungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 14. November 1960)

Einleitung

Bei der Behandlung von Ionenaustauschgleichgewichten wird allgemein die Voraussetzung gemacht, daß die Ionen sich vollständig, d. h. ohne sterische Hinderung gegenseitig verdrängen können. Für den größten Teil der an Ionenaustauschprozessen teilnehmenden Ionen mag das zutreffen, für sehr große organische und auch anorganische Ionen wird diese Voraussetzung in bestimmten Fällen nicht erfüllt sein. Wenn das Porensystem des Austauschers zu eng ist, können die in Betracht kommenden Ionen je nach ihrer Größe mehr oder weniger vom Austausch ausgeschlossen werden. Die dann auftretenden Anomalien im Austauschverhalten werden im allgemeinen unter dem Namen „Siebwirkungen" zusammengefaßt (1). Diese sogenannte „Molekülsiebung" ist besonders gut bei den natürlichen und synthetischen Zeolithen zu beobachten, wo auf Grund der Arbeiten von *Barrer* (2) zahlreiche systematische Untersuchungen mit Ionen und neutralen Molekülen vorliegen. Auch die Kunstharzaustauscher zeigen auf Grund ihres räumlichen Baues eine Selektivität für bestimmte Ionen. Die Zahl der bekannt gewordenen Untersuchungen ist hier jedoch wesentlich geringer als bei den anorganischen Austauschern, obgleich die Siebwirkungen der Kunstharzadsorbentien bereits zur Trennung im analytischen und präparativen Maßstab ausgenutzt werden.

So konnte *Richardson* (3) zeigen, daß gewisse Baumwollfarbstoffe von ihren niedermolekularen Verunreinigungen infolge der unterschiedlichen Molekülgröße bequem durch Ionenaustausch abgetrennt werden können. Einen zusätzlichen Trenneffekt ergibt die Ausnutzung der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten [*Kressman* und *Kitchener* (4)]. Auch in der makromolekularen Chemie (hier besonders die Reinigung von Polyelektrolyten) und Biochemie sind zahlreiche Beispiele bekannt geworden, wo die sterisch beeinflußten Adsorptionseigenschaften eines Ionenaustauschers zu Trennungen ausgenutzt werden konnten. *Blasius, Pittack* und *Negwer* (5) haben dann als erste Autoren aus Wasserdampf- und Tetrachlorkohlenstoffdesorptionsisothermen Porenradien von Kunstharzadsorbentien errechnet. Wertvolle Beiträge zur Struktur dieser Stoffe lieferten auch elektronenmikroskopische Untersuchungen von *Espig* (6) und *Grubhofer* (7).

Die vorliegende Arbeit, die eine Fortsetzung früherer Veröffentlichungen (8) über die Raumstruktur von Kieselgel darstellt, will einen Beitrag zur Methodik derartiger Untersuchungen an quellbaren Systemen liefern. Sie setzt sich zur Aufgabe, mit Hilfe von großmolekularen Farbstoffen die Porendimensionen einiger handelsüblicher Ionenaustauscher auszutesten. Aus der Adsorptionsfähigkeit für diese Farbstoffe sollen dann Angaben über die Porenverteilung der vorliegenden Austauschergele gemacht werden.

Experimentelles

Farbstoffe

Bei der Auswahl der Farbstoffe wurde nicht nur auf ein steigendes Molekulargewicht, sondern auch auf einen ähnlichen sterischen Bau Wert gelegt. Die Strukturformeln lassen bereits die relative Volumenzunahme erkennen. Der ungefähre Durchmesser läßt sich nach *Grießbach* (1) aus einer Eichkurve abschätzen, auf deren Abszisse – in Anlehnung an die *Mokroushin*sche Formel für Molekülradien –

$$\sigma = 0.9 \sqrt[3]{\frac{M}{T_S}}$$

die dritte Wurzel aus dem Molekulargewicht und auf deren Ordinate die gesuchten Å-Einheiten aufgetragen sind.

Tabelle 1

Für Kationenaustauscher geeignete Farbstoffe

	Molekulargewicht	Moleküldurchmesser (Å)
Methylenblau	284	12,5
Kristallviolett	372	15,0
Viktoriablau	471	17,5
Spritblau	530	20,0

Tabelle 2

Für Anionenaustauscher geeignete Farbstoffe

	Molekulargewicht	Moleküldurchmesser (Å)
Orange G	408	15
Kristallponceau	436	17
Brilliantgrün	702	25
Chikagoblau	904	30

Die im Handel erhältlichen Farbstoffe waren im großen Umfang mit Kochsalz verschnitten. Während die sauren Farbstoffe durch Umkristallisation gereinigt werden konnten, mußte bei den basischen eine Vollentsalzung über Ionenaustauscher vorgenommen werden. Dabei wurden die gesättigten Farbstofflösungen in Äthanol über KPS 200 (16% DVB) und L 150 entionisiert und anschließend im Vakuum zur Kristallisation gebracht. Die zu den Austauschversuchen benutzte 0,5%ige Lösung wurde dann aus den reinen trockenen Farbstoffen bereitet. Lediglich beim Spritblau wurde wegen der Gefahr der Zersetzung auf eine Reindarstellung verzichtet und das Filtrat der Entionisierung für die Versuche verwandt.

Versuchsmethodik

Hale, Packham und *Pepper* (9) bestimmten bei ihren Austauschversuchen mit der Wasserstofform von Polystyrolsulfonsäureharzen die frei gewordene Säure mit der Glaselektrode. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Kationenaustauscher in die Kaliumform überführt, die dann im Neutralaustausch im Säulenversuch mit den Farbstoffen verdrängten Kaliumionen wurden flammenphotometrisch bestimmt. Bei den Anionenaustauschversuchen wurden die Chloridformen der Harze mit den Farbstoffen umgesetzt. Im Filtrat wurde Chlorid dann potentiometrisch mit 0,01 n $AgNO_3$ titriert. Für die Austauschversuche wurden dann 0,3500 g lufttrockenen Harzes in Filtersäulen von 5 cm Länge und 0,9 cm lichter Weite eingewogen. Die über die Austauscher gegebene Farbstofflösung tropfte in Meßkolben, aus denen aliquote Teile entnommen wurden.

Alle analytischen Bestimmungen wurden fraktionsweise ausgeführt, aus den Konzentrationen der einzelnen Fraktionen wurde dann nach der *Vagelers*chen Gleichung die Sättigungskapazität der untersuchten Harzprobe für den verwendeten Farbstoff berechnet:

$$y = S \frac{x}{x + C}$$

y = Menge der einwirkenden Ionen
x = ausgetauschte Menge
S = Sättigungskapazität
C = Halbwertskonstante.

Mit Hilfe der reziproken Größen $\frac{1}{y} = \eta$ und $\frac{1}{x} = \xi$ ergibt sich die zur Auswertung besser geeignete Beziehung

$$\xi \frac{C}{S} + \frac{1}{S} = \eta \,.$$

Harze

Die zu den Untersuchungen benutzten Harze entstammten sämtlich der Produktion des VEB Farbenfabrik Wolfen. In Tabelle 3 sind ihre charakteristischen Daten zusammengefaßt.

Tabelle 3
Kenndaten der verwendeten Ionenaustauscher

Typ	Ankergruppen	Kapazität (mval/1 g Trockenharz)
KPS 200		
3% DVB Polym.-H.	SO_3H—	5,07
6% „ „	SO_3H—	5,05
8% „ „	SO_3H—	5,02
16% „ „	SO_3H—	4,87
L 150 Kond.-H.	=NH —NR_3^+	5,5
MD „	—NH_2 =NH	2,3
N „	—NH_2	2,3
SB Polym.-H.	—NR_3^+	3,3

Ergebnisse und Diskussion

Die zunehmende Größe der eingetauschten organischen Farbstoffkationen bedingt infolge der Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit ein starkes Abfallen der Austauschgeschwindigkeit. Bei allen Versuchen war mit einer äußerst geringen Durchflußgeschwindigkeit (50 ml/40 h) gearbeitet worden, damit das Umladen der Harze mit einem minimalsten Verbrauch an Farbstofflösungen erreicht werden konnte. Im Gegensatz zu *Hale, Packham* und *Pepper* (120 ml/h) konnten wir so nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit vom Vernetzungsgrad beobachten, die in Abb. 1 dargestellt ist. Das Spritblau ergab

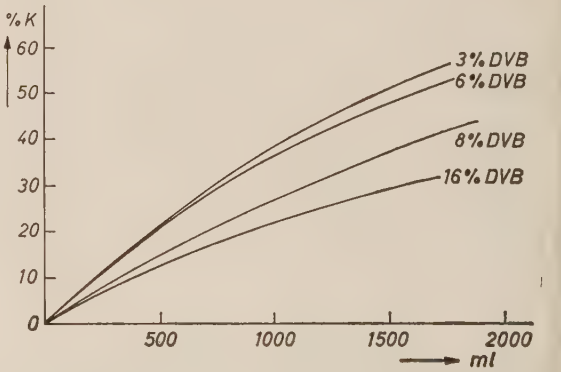


Abb. 1. Abhängigkeit der Aufnahmegeschwindigkeit von Kristallviolett vom Vernetzungsgrad für Wofatit KPS 200

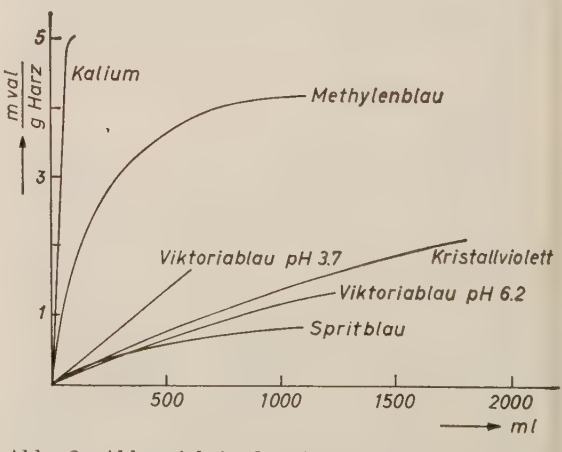


Abb. 2. Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Ionenart für Wofatit KPS 200 (8% DVB)

eine konvexe Kurve, die sehr flach verläuft. Da sich der Farbstoff in Wasser nicht löste, wurde eine gesättigte Lösung des Farbstoffes in einer H_2O/CH_3OH-Mischung (Mischungsverhältnis 3:2) verwendet. Wie *Bodamer* und *Kunin* (10) zeigten, liegen bei Lösungsmittelgemischen andere Quellungsbedingungen vor. Die Abb. 2 läßt aber trotzdem die Abhängigkeit des Austausches von der Größe des Kations zu. Bei der Auswertung des Versuchsmaterials nach der Gleichung von *Vageler* wurden nur bei Methylenblau und Spritblau im unteren Teil Geraden erhalten, Kristallviolett und Viktoriablau mußten hyperbolisch ausgewertet werden. Diese Grenzbeladung kann auch abgeschätzt werden, wenn man den prozentualen Austausch gegen die Ionendurchmesser (in Å-Einheiten) der verwendeten Farbstoffe aufträgt und die Punkte mit der gleichen Anzahl verbrauchter ml Farbstofflösung miteinander verbindet (Abb. 3). Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß bei diesem Harz (KPS 200, 16% DVB) noch Kationen bis zu einem Durchmesser von 10 Å alle austauschfähigen Ankergruppen erreichen müßten. Genauere Werte erhält man durch die Verwendung der Zahlen, die mit Hilfe der *Vageler*schen Gleichung berechnet worden sind:

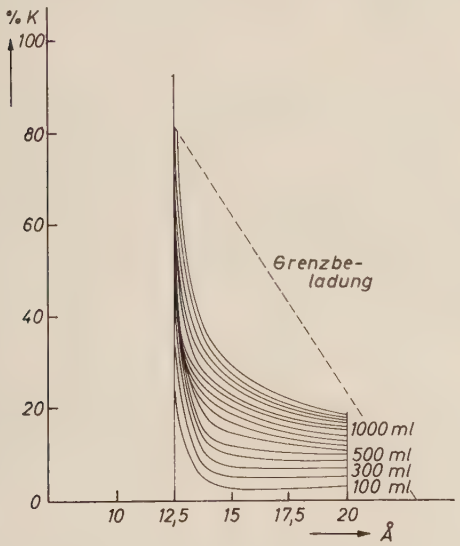


Abb. 3. Abschätzung der Grenzbeladung für verschiedene Ionenradien bei Wofatit KPS 200 (16% DVB)

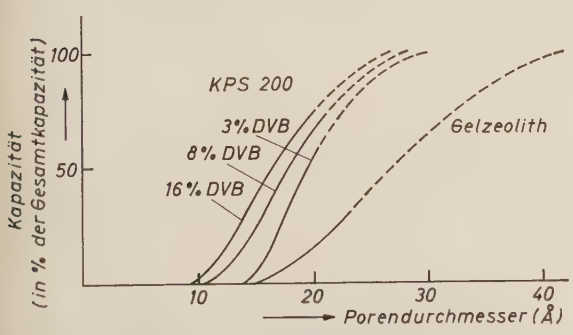


Abb. 4. Integrale Porenverteilungskurven für Wofatit KPS 200 verschiedenen Vernetzungsgrades

Tabelle 4

Kapazitäten für KPS 200 für verschiedene Farbstoffkationen (in Prozent der Gesamtkapazität)

	3%	8%	16% DVB	Gelzeolith
Methylenblau	100	100	83	
Kristallviolett	100	75	60	100
Viktoriablau	70	55	43	91
Spritblau	45	33	26	83

Jeder Wert stellt praktisch den Prozentsatz der Gesamtkapazität dar, der auf den Porenbereich zwischen ∞ und dem Durchmesser des verwendeten Farbstoffions entfällt. Zur Aufstellung der integralen Porenverteilungskurve ist es aber notwendig, den Teil der Gesamtkapazität zu kennen, der auf den Porenbereich zwischen dem Durchmesser 0 und dem des jeweiligen Kations entfällt. Diese Zahlen ergeben sich aus den Werten der Tab. 4 als Ergänzung zu 100%.

Aus den in Abb. 4 dargestellten integralen Porenverteilungskurven ist zu erkennen, daß sich die Maxima der Verteilungskurven mit steigendem Gehalt an Divinylbenzol nach kleineren Porendurchmessern hin verschieben und etwa bei den folgenden Werten liegen:

Tabelle 5

Porenmaxima für Polymerisationskationenaustauscher

	Eigene Werte	Unter Berücksichtigung einer Oberflächenbeladung von 20%	*Blasius* u. Mitarb. (5)
KPS 200			
3% DVB	19 Å	19 Å	
8% „	17 Å	17,7 Å	12 Å
16% „	13,5 Å	15,5 Å	
Gelzeolith	28 Å		

Berücksichtigt man noch, wie von *Blasius* angegeben, daß die Oberflächenkapazität eines Ionenaustauschers etwa 20% der Gesamtkapazität beträgt, so erhält man die etwas höheren Werte der 2. Spalte. Zum Vergleich ist noch ein von *Blasius* und Mitarb. für Dowex bestimmter Wert angegeben. Die Übereinstimmung mit den unsrigen kann auf Grund der unterschiedlichen Methodik durchaus als ausreichend bezeichnet werden.

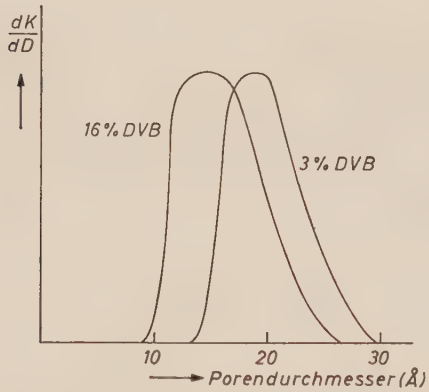


Abb. 5. Differentielle Porenverteilungskurven für Wofatit KPS 200

Anionenaustauscher

Für die Anionenaustauscher ergibt sich aus den Adsorptionsversuchen kein so klares Bild in Bezug auf die Porenverteilung wie bei den Kationenaustauschern. Offenbar überlagern sich hier dem normalen Austauschverhalten zahlreiche Anomalien, die zum Teil für große Ionen höhere Kapazitäten als für kleine hervorrufen. In Tab. 6 sind für die untersuchten Anionenaustauscher die mit Hilfe der *Vagelers*chen Gleichung berechneten Kapazitäten für die verwendeten Farbstoffe zusammengestellt:

Tabelle 6

Kapazitäten der Anionenaustauscher für verschiedene Farbstoffe (in Prozent der Gesamtkapazität)

	L 150	MD	N	SB
Orange G	100	50	100	100
Kristallponceau	43,5	44,5	100	77
Brilliantgrün	97	80	100	100
Chikagoblau	9,1	100	100	71

Am besten stimmen die Beobachtungen der Praxis mit den obigen Ergebnissen beim Wofatit N überein. Wofatit N ist ein sehr weitporiges Phenylendiaminharz, dessen große Poren auch den hier eingesetzten Ionen einen ungehinderten Zugang zu den Ankergruppen gestatten. Auch beim Wofatit L 150 läßt sich unter Vernachlässigung des Wertes für Brilliantgrün eine Verteilungskurve aufstellen, deren Maximum bei ungefähr 17 Å liegt. Dieser Wert erscheint etwas niedrig, da allgemein dieser Anionenaustauscher als ein sehr weitporiges Harz bekannt ist. Die Untersuchungen werden deshalb mit verbesserten Methoden fortgesetzt.

Zusammenfassung

Die Porendimensionen verschiedener Ionenaustauscher wurden mit Hilfe von Adsorptionsversuchen ausgetestet. Für die untersuchten Kationenaustauscher wurden Porenverteilungskurven erhalten, deren Maxima sich bei steigendem Gehalt an Vernetzungsmittel nach kleineren Porendurchmessern hin verschieben. Die Eintauschversuche an Anionenaustauschern lieferten in der Auswertung keine klaren Resultate. Die hier zum Einsatz gekommene Methode verspricht besonders in den Fällen gute Ergebnisse, wo es sich um vergleichende Untersuchungen an Austauschern gleichen chemischen Typs handelt.

Schrifttum

1) *Grießbach, R.* und *A. Richter*, Kolloid-Z. **146**, 107 (1956); *Grießbach, R.*, Chimia **11**, 29 (1957).
2) *Barrer, R. M.*, Brennstoffchemie **35**, 325 (1954).
3) *Richardson, R. W.*, Nature **164**, 916 (1949); J. Chem. Soc. (London) **1951**, 910.
4) *Kressman, T. R. E.* u. *J. M. Kitchener*, J. Chem. Soc. (London) **1949**, 1208.
5) *Blasius, E., H. Pittack* u. *M. Negwer*, Angew. Chem. **68**, 671 (1956); *Blasius, E.* u. *H. Pittack*, Angew. Chem. **71**, 445 (1959).
6) *Espig, H.*, Chem. Techn. **10**, 519 (1958).
7) *Grubhofer, N.*, Makromol. Chem. **30**, 96 (1959).
8) *Gärtner, K.*, Chem. Techn. **10**, 523 (1958); *Gärtner, K.* u. *R. Grießbach*, Kolloid-Z. **160**, 21 (1958).
9) *Hale, D. K., D. I. Packham* u. *K. W. Pepper*, J. Chem. Soc. (London) **1953**, 846.
10) *Bodamer, G., W.* u. *R. Kunin*, Ind. Engng. Chem. **45**, 1658 (1933).

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore 12 (India)

Phenomenological Theory of the Kinetics of Ultrasonic Emulsification

By E. S. Rajagopal

With 4 figures

(Received June 20, 1960)

1. Introduction

The basic processes associated with ultrasonic emulsification are well-known qualitatively [*Sollner* (1)]. But the quantitative studies are very few and the data available are not accurate enough to resolve among the possibilities in the rates of dispersion and coagulation [*Rajagopal* (2)]. Recently *Krishnan* et al. (3) has improved the experimental technique permitting a quantitative study of the kinetics of emulsification.

2. Theoretical Considerations

Consider a system of two liquids taken in a vessel of cross-sectional area A with the axis along the direction of a uniform sound wave

(fig. 1). The dispersion of the liquids occurs in the vicinity of the interface, while the coagulation of the droplets occurs in the volume V of the emulsion [*Sollner* (3), *Campbell* and *Long* (4), *Temple* (5)]. Assuming that the conditions at the interface (sound intensity, etc.) are not altered, and that the

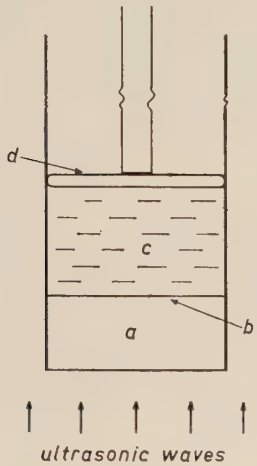


Fig. 1. Arrangement for ultrasonic emulsification; (a) water phase – (b) interface of area A – (c) emulsion of volume V – (d) reflector for sound

bulk concentration C (% of dispersed phase by volume per c. c. of the emulsion) is roughly proportional to the number of particles per c. c. [since the particles are clustered in the region 1–4 μ, *Rajagopal* (6)], the rate equation becomes

$$\frac{\partial (Vc)}{\partial t} = A\alpha - \beta V c^n, \qquad [1]$$

where α is the dispersion velocity and β the coagulation velocity. The coagulation may be either monomolecular ($n = 1$) e. g. accumulation of the particles at the nodes, or bimolecular ($n = 2$) e. g., orthokinetic coagulation. Of course, an exact theory must consider factors like the electrical state of the emulsion, particles size variations, variation of α with C, detailed processes of formation and removal of particles, effect of temperature changes and gradients etc. But in view of the absence of any theoretical analysis of the processes and the limited accuracy of the experiments, the resultant V- and A-dependence according to equation [1] is found sufficient.

Treating V as a constant since the concentration did not exceed $\sim 5\%$ in the experiments, and with the initial condition $C = 0$ at $t = 0$ (start of emulsification after any nucleation lag), the solutions are

$$\text{for } n = 1\text{: } c = c_\infty \{1 - \exp(-at)\}; \quad c_\infty = A\alpha/V\beta;\ a = \beta \qquad [2a]$$

$$\text{for } n = 2\text{: } c = c_\infty \tanh bt;\ c_\infty = (A\alpha/\beta V)^{1/2}; \quad b = (A\alpha\beta/V)^{1/2}. \qquad [2b]$$

The two solutions are very similar in form, for

$$\frac{c}{c_\infty} = at - \frac{1}{2}(at)^2 + \frac{1}{6}(at)^3 + \cdots;$$
$$\frac{c}{c_\infty} = bt - \frac{1}{6}(bt)^2 + \frac{2}{15}(bt)^3 + \cdots. \qquad [3]$$

When t is small, c/c_∞ is nearly linear in t, while for large values of t, the variation of C itself is small ($c \to c_\infty$). So numerically it is difficult to distinguish the two rates 2a,b, [*Rajagopal* (2)]. However, the fundamental distinctions in the nature of the mono- and the bi-molecular reactions give different dependences of c_∞, a and b upon A and V.

3. Experimental Results

The experimental techniques are described in detail by *Krishnan* et al. (3). Fig. 2 presents the results of two sets of experiments to test the dependence of C_∞ on V ($A = 2.38$ cm^2; $\bar{E} = 99$ ergs/c.c.; vol. of water = 4 ml; vol. of benzene = 5–16 ml. in one set and $\bar{E} = 112$; benzene = 4–16 in the

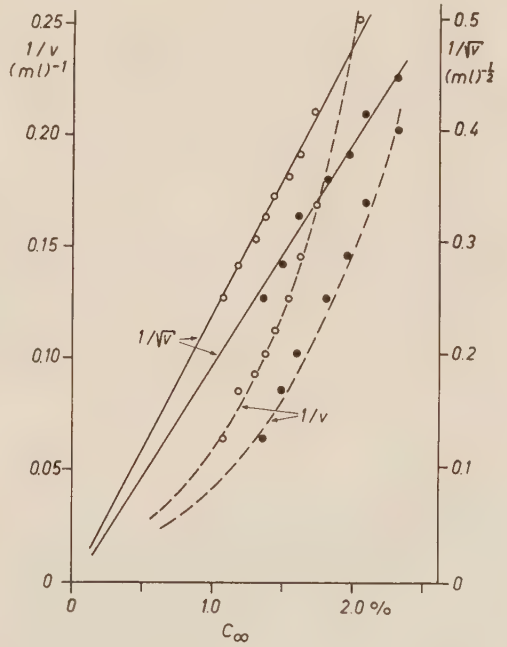


Fig. 2. Dependence of c_∞ on $1/\sqrt{V}$ (continuous lines) and on $1/V$ (broken lines). Circular rings are at $\bar{E} = 99$ ergs/c.c. and circular dots at $\bar{E} = 112$ ergs/c.c.

other case). It is seen that c_∞ is directly proportional to $1/\sqrt{V}$ while the points on the c_∞ vs $1/V$ curve can be fitted to a straight line, but this line will not pass through the origin.

Fig. 3 gives the $C_\infty - A$ dependence ($\bar{E} = 112$; water = 4; benzene = 5). The results again point to a direct proportionality between C_∞ and $\sqrt{A}$. The situation with the $C_\infty - A$ plot is similar to that in the case of C_∞ vs $1/\bar{V}$ curve (fig. 2), a linear fit of the observations going nowhere near the origin.

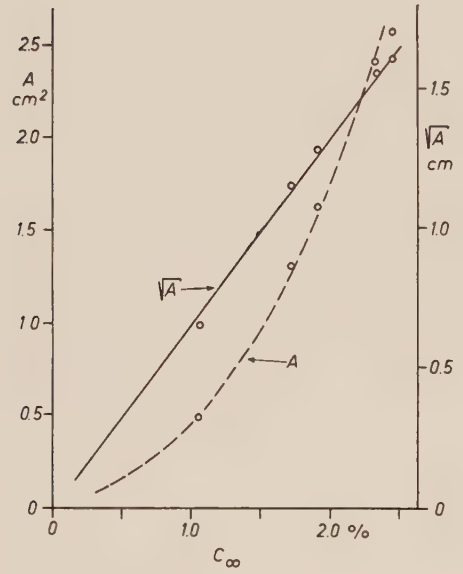


Fig. 3. Dependence of c_∞ on $\sqrt{A}$ (full line) and on A (dashed line)

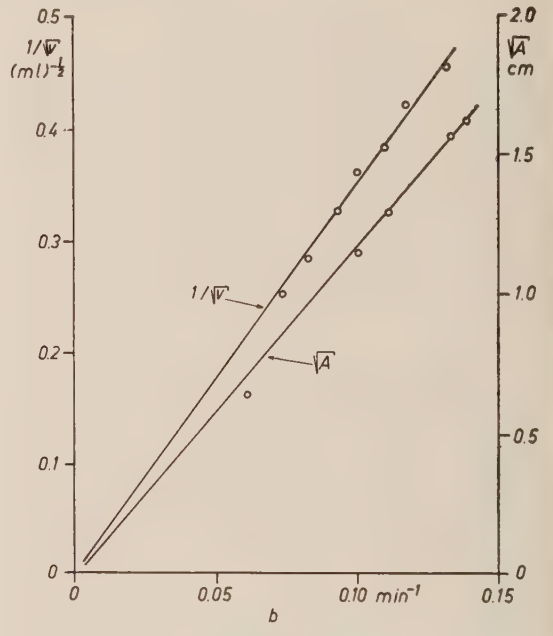


Fig. 4. Linear variation of b with $\sqrt{A}$ and $1/\sqrt{V}$

Additional tests are furnished by the variation of b, the corresponding parameter a (eq. [2a]) should be independent of V and A which is not found to be the case. Fig. 4 represents the variation of b with $1/\sqrt{V}$ ($A = 2.38$; $\bar{E} = 112$; water = 4) and with $\sqrt{A}$ ($\bar{E} = 112$, water = 4; benzene = 5). Direct proportionality exists in both cases.

4. Discussion

These investigations point unequivocally to the validity of eq. [2b], i. e., a bimolecular coagulation occurring over the whole volume of the emulsion and an interfacial disruption proportional to that area. The first order equations adequately describe the data within the experimental accuracy ($\sim 5\%$). This is not surprising since all the simplified assumptions are based on the experimental observations and the known theoretical mechanisms.

The dispersion at the interface is easily understood on the cavitation process of disruptions [*Eisenberg* (7)]. This gives, in the first approximation, a factor proportional to the area, as assumed (Eq. [1]). A bimolecular coagulation is to be expected when one considers the violence and the frequency of the collisions in ultrasonic emulsification. If k_1 is the activating reaction rate and k_2 is the deactivating rate, the reaction velocity k_3 [*Hinshelwood* (8)] is $k_3 = k_1 c^2/\{1 + c(k_2/k_1)\}$. Here the orthokinetic coagulation is dominant [*Hermans* (9)]. Note that our $r = 1\ \mu$ and $f = 1$ Mc/s are different from his values). Further the increased frequency of collisions reduces the deactivation time. Under these conditions $k_3 \to k_1 c^2$ as observed. This can be kinetically explained also (*Venkatasubramanian*, private communication). The coagulation velocity (number of collisions per sec. per c.c.) is proportional to

$$\sim n \int n(r)\, \pi r^2 \bar{v}\, dr = n^2 \int f(r)\, \pi r^2 \bar{v}\, d\pi .$$

where n is the number of particles per c.c.; $f(r)$ is the size frequency distribution, and v the average velocity is proportional to $1/r^\varepsilon$ ($\varepsilon \sim 2$, the various coagulation mechanisms

give values from $^1/_2$ to 4). Hence the coagulation velocity is βn^2.

When emulsions are irradiated at low intensities (absence of cavitation) [*Bondy* and *Sollner* (10), *Campbell* and *Long* (4)] coagulation through bulk accumulations occurs. But at higher intensities [*Mounier* et al. (11)] it does not happen, obviously because the bulk accumulations are either redispersed by cavitation or destroyed by the hydrodynamic flow. So their effects are small when vigorous dispersion is possible in addition to coagulation. Similar behaviour is observed in solid suspensions also [*Thompson* and *Vilbrant* (12)].

The present method enables one to isolate the individual contributions of dispersion and coagulation to emulsion formation and to study the effect of other factors (e. g., intensity or frequency, or change of emulsifiers and their concentrations, when temperature controls must be devised) upon them. Some of these studies are published elsewhere [*Rajagopal* (13)].

Acknowledgements

The author thanks Professor *R. S. Krishnan* and Dr. *V. S. Venkatasubramanian* for their continued encouragement and help and the Indian Council of Medical Research, for a Junior Research Fellowship, during the year 1957–58 when the work was done.

Summary

A working model is given for the rate of ultrasonic emulsification, considering the dispersion at the interface (area A) and the coagulations in the volume V of the emulsion. A bimolecular coagulation leads to the equation

$$c = c_\infty \tanh bt; \quad c_\infty = (A\alpha/V\beta)^{1/2}; \quad b = A\alpha\beta/V)^{1/2}$$

while a monomolecular coagulation gives

$$c = c_\infty \{1 - \exp(-at)\}; \quad c_\infty = A\alpha/V\beta; \quad a = \beta .$$

The experiments on the dependence of c_∞, a and b upon A and V favour the bimolecular coagulation. The results are satisfactorily explained on general theoretical grounds.

Zusammenfassung

Ein Arbeitsmodell für die Geschwindigkeit der Ultraschallemulgierung wird entwickelt, das Dispersion in der Grenzfläche (Fläche A) und Koagulation im Volumen (V) der Emulsion annimmt. Eine bimolekulare Koagulation führt zu der Gleichung:

$$c = c_\infty \tanh bt \quad c_\infty = (A\alpha/V\beta)^{1/2} \quad b = (A\alpha\beta/V)^{1/2},$$

eine monomolekulare dagegen zu:

$$c = c_\infty \{1 - \exp(at -)\}; \quad c_\infty = A\alpha/V\beta; \; \alpha = \beta .$$

Die Versuche über die Abhängigkeit von c_∞, a und b von A und V scheinen für bimolekulare Koagulation zu sprechen. Die Ergebnisse werden auf der Basis dieser einfachen theoretischen Grundlagen befriedigend erklärt.

References

1) *Sollner, K.* in: *Alexander*'s Colloid Chemistry, vol. 5, p. 337 (New York 1944).
2) *Rajagopal, E. S.*, Curr. Sci. **26**, 142 (1957).
3) *Krishnan, R. S., V. S. Venkatasubramanian* and *E. S. Rajagopal*, J. Colloid Sci. (in press).
4) *Campbell, H.* and *C. A. Long*, Pharm. J. **163**, 127 (1949).
5) *Temple, V.*, Rec. Trav. Chim. Pays Bas. **72**, 433, 442 (1953).
6) *Rajagopal, E. S.*, Proc. Indian Acad. Sci. **49A**, 333 (1959).
7) *Eisenberg, P.*, Cavitation in Hydrodynamics, N. P. L. Symposium (London 1955).
8) *Hinshelwood, C. N.*, Ann. Reports Chem. Soc. **28**, 42 (1931).
9) *Hermans, J. J.*, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **58**, 164 (1939).
10) *Bondy, C.* and *K. Sollner*, Trans. Faraday Soc., **31**, 835, 843 (1935); **32**, 556, 616 (1936).
11) *Mounier, J., P. Blanquet, C. Piffault* and *G. Dallies*, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **94**, 161 (1955).
12) *Thompson, D.* and *F. C. Vilbrandt*, Ind. Eng. Chem. **46**, 1172 (1954).
13) *Krishnan, R. S., V. S. Venkatasubramanian* and *E. S. Rajagopal*, Brit. J. Appl. Phys. **10**, 250 (1959).

From the van't Hoff Laboratory, State University of Utrecht (Netherlands)

Geometrical Factors in the Capacity of the Electrical Double Layer

By J. Lijklema

With 6 figures

(Received September 12, 1960)

Introduction

It is generally accepted that the ionic double layer at a solid/liquid interface consists of a diffuse part and a non-diffuse part. The diffuse part follows essentially the *Gouy* (1)-*Chapman* (2) pattern; the non-diffuse part ("molecular condensor") that of *Stern* (3) as refined by *Grahame* (4).

The properties of the solid, influencing the distance of closest approach of ions and the dielectric constant of the inner region of the double layer, are reflected in the capacity of the molecular condensor. We might expect that the double layer capacities on the metal mercury and the ionic adsorbent silver iodide might show some differences in those circumstances where the capacity is governed mainly by the non-diffuse part, that is, at high potentials and high salt content. On the other hand a close resemblance is expected

near the zero point of charge (electrocapillary maximum) at low electrolyte content. These expectations were indeed confirmed experimentally in both respects by *Mackor* (5).

In the present work we have refined the determination of the double layer capacity at the AgI-solution interface to permit the study of the effect of counterion (particularly cation). As the influence of the cation on mercury is known from the accurate work of *Grahame* (6) the comparison between mercury and AgI can be extended in this way.

Experimental

Capacity curves on AgI can be obtained by essentially a potentiometric titration of AgI with potential determining ions (I′ and Ag•) (9). This method was employed previously in our laboratory by *De Bruyn* (7), *Mackor* (5) and *Van Laar* (8). The basic cell is:

Pt	Hg	Hg_2Cl_2	KCl 1 Molar	AgI suspension in a solution containing Ag• and I′ ions and indifferent electrolyt I	AgI	Ag	Pt

When the liquid junction potential is sufficiently suppressed (see below) any change in solution I is reflected directly in the EMF of this cell according to

$$\partial\, EMF = \partial\, E_{\mathrm{AgI/solution}}\,. \qquad [1]$$

The relative values of $E_{\mathrm{AgI/solution}}$ can be converted to absolute ones making use of the zero point of charge [*Van Laar* (8)]:

$$E_{\mathrm{AgI/solution}} = 0 \quad \text{at} \quad C_{I'} = 10^{-10{,}56}\,. \qquad [2]^{1})$$

The activity of potential determining ions can also be determined from the *EMF* of the cell. Previously the cell must be calibrated with solutions of known strength in order to correct for activity coefficients. Within the concentration region covered in measurements the relation between the *EMF* and the square root of the ionic strength appeared to be linear. Subtracting the number of equivalents of I′ (or Ag•) left in the solution from the quantity added from the burette, after adsorption has been completed the surface charge could be found by means of

$$\sigma = F\,(\Gamma_{Ag^\bullet} - \Gamma_{I'})\,. \qquad [3]$$

The silver iodide suspension in solution I of the cell was only present for analytical reasons; as there is equilibrium with the AgI of the electrodes it will have the same potential and surface charge.

The liquid junction potential was kept constant by means of the method of *Van Laar* (8) in which contact between salt bridge and solution is maintained through a hole of such small dimensions that it delivers only 10^{-8} eq KCl/h. The liquid junction potential now is determined only by the superpressure on the salt bridge,

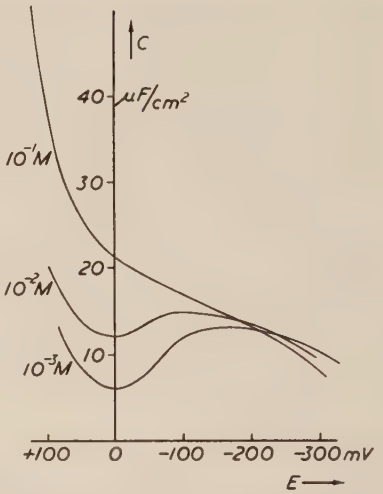


Fig. 1. Differential capacity of the double layer on silver iodide in KF-solutions

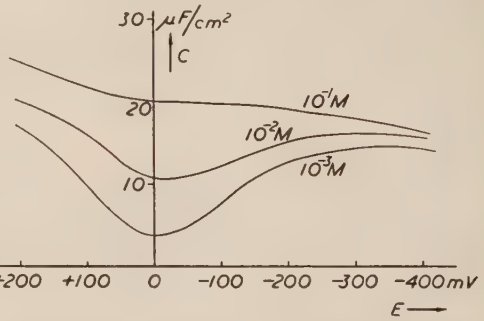


Fig. 2. Differential capacity of the double layer on mercury in NaF-solution [after *Grahame* (4)]

which may be kept constant easily. A small correction in the concentration of potential determining ions was necessary because of the precipitation of AgCl in the solution. The ionic strength was kept constant throughout the whole titration.

The surface charge (eq. [3]) was plotted as a function of the interfacial potential (eq. [1] and [2]). From these curves differential capacities can be obtained by graphical differentiation.

Relative values were converted to specific ones, assuming the differential capacities on AgI and mercury to be equal in the zero point of charge in millimolar KF and NaF solutions [*Mackor* (5)]. We found a specific surface area of 5,76 m²/gr for the AgI suspension. This value was checked independently from negative adsorption [5,5 m²/gr (9)]²).

By careful standardization final results could be obtained with an accuracy of a few percent, which appeared quite sufficient to distinguish between different counterions.

¹) Strictly at the zero point of charge the potential drop across the interface is equal to the so-called χ-potential, and this is not known to be zero. Since the differential capacity is calculated from *differences* in potential, errors in it result only to the extent that the χ-potential varies with the surface charge.

²) In practice the surface area was found by comparing the total adsorption isotherms with those of *Mackor* (5) because the determination of the differential capacity at the zero point of charge in millimolar solutions is rather inaccurate. At the zero point of charge the adsorption isotherms deviated slightly from those of *Mackor*. In consequence there is a small difference between the 10^{-3} molar capacities at the zero point of charge in Figures 1 and 2.

Results

Curves showing dependence of differential capacities on potential in 10^{-3}, 10^{-2} and 10^{-1} molar solutions of KF are given in fig. 1. For comparison curves in NaF on mercury are presented in fig. 2. [The NaF and KF capacities are on mercury nearly indistinguishable (6)].

These figures show the following features:

a) At positive potentials a marked rise in the capacity on AgI is observed, particularly in concentrated solutions. As we believe that this must be attributed to specific effects we shall henceforth direct our attention mainly to the negative side of the zero point of charge, where the cation is the counterion.

b) In the neighbourhood of the zero point of charge (*ECM*) at low electrolyte content a close analogy exists between the two systems apparently because in that region the capacity is governed chiefly by its diffuse part.

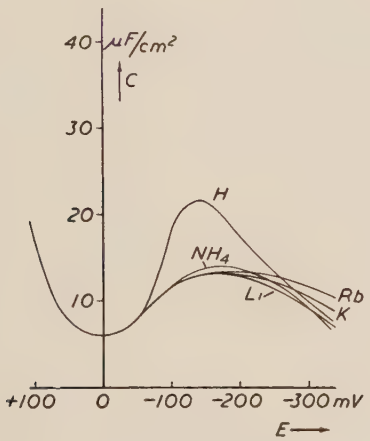


Fig. 3. Differential capacity on AgI in millimolar solutions of some nitrates

These figures show the following aspects

a) In the region where the diffuse part of the double layer determines its capacity all capacities are indistinguishable. This is in agreement with the *Gouy-Chapman* theory of the diffuse double layer, which is non-specific.

b) At higher negative potentials systematic differences are observed. In the alkali series the capacity increases in the direction

$$\mathrm{Li} < \mathrm{Na} < \mathrm{K} < \mathrm{Rb}\,.$$

The capacity curve in 10^{-3} Molar HNO_3 follows the diffuse pattern up to a higher potential. This must obviously be attributed to the smaller dimensions of the $H_3O^{\cdot}$ ion as compared with (hydrated) cations. The capacitance curve for $NH_4^{\cdot}$ is also somewhat dissimilar qualitatively from the curves for the alkali ions.

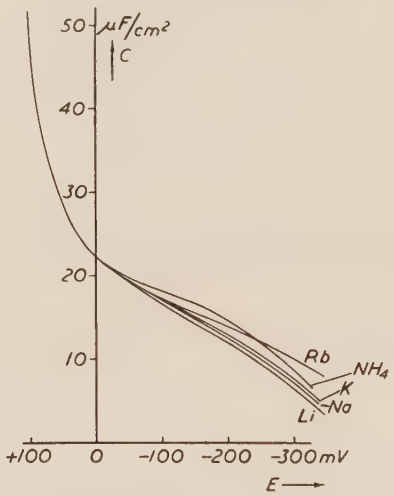


Fig. 4. Differential capacity on AgI in decimolar solutions of some nitrates

c) At elevated negative potentials mutual differences between capacities in solutions of different electrolyte concentrations decrease on both systems. Apparently the non-diffuse part of the double layer [to good approximation independent of the salt concentration (4, 9, 10)] is of greatest importance in this region. The absolute value of the capacity on AgI, however, drops much more strongly than that on Hg with increasing E.

The facts named under a) and b) indicate that the general picture of the double layers on AgI and mercury must be much the same.

The influence of the counterion is given in figs. 3 and 4.

c) The influence of the ion with the same charge as the surface is virtually negligible. Compare KNO_3 in fig. 3 and KF in fig. 1 at the negative side of the zero point of charge.

The variation of capacity of the mercury-solution double layer with cation species is much less than that of the silver iodide-solution double layer. For this reason it is more convenient to compare trends in the two systems graphically by means of capacity ratio curves, e. g. C_{MNO_3}/C_{KNO_3} where M = Li, Na, Rb, NH_4; this device was also used by *Grahame*. The comparison is shown in figs. 5 and 6.

Before drawing conclusions from these figures two remarks must be made. The rather strong increase (decrease) in the capacity ratio on AgI at high E is partially due to decreasing values of the individual capacities (see fig. 4). At very low potentials the influence of the anion (which is in that region not yet fully repelled from the inner part of the double layer) is felt, especially on mercury. Figs. 5 and 6 show the following features:

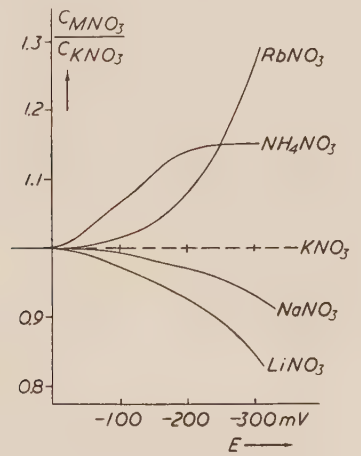


Fig. 5. Dependence of capacity ratios C_{MNO_3}/C_{KNO_3} on potential for AgI/decimolar nitrate solution double layer

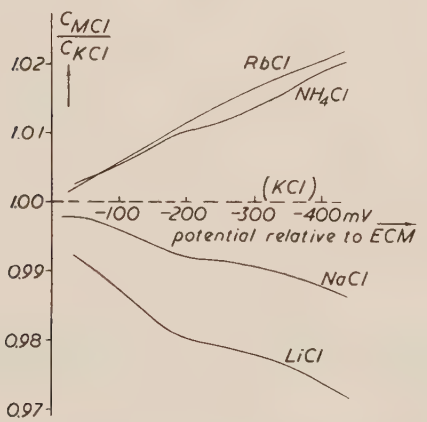


Fig. 6. Dependence of capacity ratios C_{MCl}/C_{KCl} on polarization for Hg/decimolar chloride solution double layer

a) In both systems capacity ratios differ increasingly from unity with increasing interfacial potential, NH_4^+ behaving somewhat anomalously on AgI.

b) The sequence in the alkali series is the same on both systems.

c) Capacity ratios differ much more markedly from unity on AgI than on mercury (compare ordinate units).

The factors a) and b) underline once more the analogy between the mercury/solution and the AgI/solution interface. It means that the same theory (l. c. *Gouy-Stern*) essentially applies to both systems. Factor c), however, still requires explanation.

Discussion

Double layer capacity curves on negatively charged AgI and Hg are in summary analogous except for two features, namely:

a) In the region where the non-diffuse part of the double layer dominates the capacity, the capacity on AgI decreases strongly with increasing negative E, whereas the capacity on mercury is roughly constant (compare 10^{-1} curves of figs. 1 and 2).

b) The differences between the capacities for different cations are much more pronounced on AgI than on mercury (compare figs. 5 and 6).

One is tempted to account for these effects by attributing them to differences in the non-diffuse part of the double layer. When specific adsorption is absent (surface charge = diffuse charge) the double layer capacity on AgI can be divided into a diffuse and a non-diffuse part (9, 10). The resulting *Stern*-capacity decreases strongly with increasing E, which might be attributed to a strong dielectric saturation on AgI. There are some objections to this picture. One of them is that the potential of the outer *Helmholtz* plane ψ_δ, found in this way appears to increase in the order Li < Na < K < Rb; this is in contradiction with the experimentally found decrease of the flocculation values of the corresponding nitrates (11).

A closer consideration of the structure of the *Stern*-layer, however, may give insight in the differences between AgI and mercury.

The double layer on mercury must be considered as a smeared out and a homogeneous one in so far there are no preferential sites. Though a strong dielectric saturation can occur, the cations will distribute themselves in an array from which the order is determined by the magnitude of their mutual repulsion. After *Grahame* we assume that the cations are arranged in a (semi-) hexagonal array, the exact order being of secondary importance in this discussion.

On increasing charge and (non-diffuse) counter charge with one unit the following events occur:

1. All ions rearrange in another hexagonal array with somewhat shorter interionic distances, making room for the new one.

2. The new ion enters the *Stern*-layer in the hole just formed.

The potential in this hole ψ_r depends upon the charge and may be calculated, e. g. in the way as proposed by *Esin* and *Shikov* (12) or by *Grahame* (13). The energy required to increase the charge with one unit depends only upon ψ_r, because the energy to make room for the new ion is virtually negligible [*Grahame* (13)].

On the other hand the double layer on AgI possesses a more discrete character. The strong epitaxis of ice on the (from crystallographic point of view similar structure of) silver iodide is a strong argument to consider the *Stern*-layer on AgI likewise to be of icelike (that is tetrahedal) structure. Counterions can be considered as embedded in "ice", sharing four hydration molecules with their surroundings. However, they can only be located in the grid junctions of the lattice.

Suppose the surface- and *Stern*-charge now is increased with one unity each (e. g. $I' + K^{\cdot}$). The $K^{\cdot}$-ions can not be arranged in a hexagonal array, because they have to conform to the tetrahedal structure. (A certain degree of similarity, however, might be expected.) It is, however, not at all possible to compress their mutual distance to any extent. This means that there are three possibilities when a new ion must enter in the *Stern*-layer.

a) The tetrahedal structure is broken down to some extent.

b) The molecular arrangement is no longer uniform.

c) Some *Stern* ions must be located at a greater distance from the surface.

It is not possible at present to resolve between these possibilities, but all of them lead to a lower capacity:

In case (a) the introduction of a new *Stern* ion would require much chemical work. This means: a relatively great potential increment is necessary to increase the surface charge with one unit $\left(\frac{d\sigma}{d\psi}\text{ low}\right)$. In case (b) some relatively short interionic distances are met leading to a higher electrical interaction (r^2 in denominator of *Coulomb*'s law) and again to a high $d\psi$. In case (c) the increased thickness of the molecular condensor accounts for the lower capacity directly.

The proposed structural differences in the double layer would therefore account for the much stronger decrease of capacity with potential on AgI than on Hg.

Comparing a strongly hydrated ion ($Li^{\cdot}$) and a weakly hydrated one ($Rb^{\cdot}$) it is seen, that there are more possibilities for the latter to find a uniform array; the chemical energy required to embed a $Rb^{\cdot}$ ion in the *Stern*-layer is lower than that for Li. This results in a great difference in capacity between $Rb^{\cdot}$ and $Li^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$ being the highest. On mercury, however, $Rb^{\cdot}$ and $Li^{\cdot}$ have nearly equal chances, there the mutual capacity differences must be smaller. In this way figs. 5 and 6 can be explained.

Drawing our attention to the neighbourhood of the zero point of charge, it is seen that there are not yet counterions in the *Stern*-layer. There is no difficulty in gaining a uniform arrangement due to a small charge increment. In those circumstances the capacity difference between mercury and AgI must be small. This is proved by figs. 1 and 2. This picture amounts to the idea that cations undergo some specific adsorption on negatively charged AgI, the specific adsorption potential increasing from $Rb^{\cdot}$ to $Li^{\cdot}$.

From the picture described three important conclusions may be drawn:

1. In the zero point of charge the *Stern* capacity on AgI and on mercury are nearly equal. So are the diffuse ones. Therefore the total capacities must be much the same. This is an argument in favour of our surface estimation by comparing double layer capacities in the zero point of charge.

2. Any ion, entering the *Stern*-layer performs a certain amount of chemical work, because its hydration molecules will show some disorientation due to the competition of the electric field emanating from the surface. Although this effect might be small (14) it is a real one and it means that there is always a weak specific adsorption of cations. It might be plausible to consider in the same way the adsorption of $Cs^{\cdot}$ ions on a mercury surface in order to resolve the disagreement between *Grahame* (15) and *Frumkin* c. s. (16).

3. The fact that the model proposed can account for these effects easily suggests that the mutual distance of the cations is not great, so that we can expect that the adsorption on AgI occurs mainly on active sites. This may also explain why it is so difficult to charge an AgI surface to a charge greater than 7 $\mu C/cm^2$.

Acknowledgement

The author thanks Prof. *J. Th. G. Overbeek*, Prof. *R. S. Hansen* and *Mr. B. H. Bijsterbosch* for helpful comments.

Abstract

A method for determination of double layer capacities at silver iodide-solution interfaces is presented. The influence of counterion on capacity is subjected to special study in the present work. Capacities at the silver iodide interface are compared with those at the mercury interface *(Grahame)* and interpreted in terms of the *Gouy-Stern* double layer model. Some characteristic differences between capacities at mercury and silver iodide interfaces are explained in terms of different structural factors.

Zusammenfa sung

Eine Methode für die Bestimmung der Kapazität der Doppelschicht in Silberjodid-Lösungsgrenzflächen wird mitgeteilt. Der Einfluß der Gegenionen auf die Kapazität ist besonderer Gegenstand dieser Arbeit. Die Kapazitäten in der Silberjodidgrenzfläche werden mit denen an Quecksilbergrenzflächen *(Grahame)* verglichen und mit dem *Gouy-Stern*-Doppelschichtmodell interpretiert. Einige charakteristische Unterschiede zwischen den Kapazitäten in Quecksilber- und Silberjodidgrenzflächen lassen sich aus verschiedenen strukturellen Faktoren erklären.

References

1) *Gouy, G.*, J. Phys. (4) **9**, 457 (1910); Ann. Phys. (9) **7**, 129 (1927).
2) *Chapman, D. L.*, Phil. Mag. (6) **25**, 475 (1913).
3) *Stern, O.*, Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).
4) *Grahame, D. C.*, Chem. Revs **41**, 441 (1947).
5) *Mackor, E. L.*, Rec. trav. chim. **70**, 763 (1951).
6) *Grahame, D. C.*, J. Elektrochem. Soc. **98**, 343 (1951).
7) *de Bruyn, H.*, Rec. trav. chim. **60**, 5 v. v. (1941).
8) *van Laar, J. A. W.*, Thesis State University (Utrecht 1952).
9) *Lijklema, J.*, Thesis State University (Utrecht 1957); *J. Lijklema* and *J. Th. G. Overbeek* (to be published).
10) *Overbeek, J. Th. G.* and *E. L. Mackor*, Comité Internationale de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimique 1951; C. R. III^e Réunion, pag. 346 (Milano 1952); *J. Th. G. Overbeek*, Natl. Bur. Stand. U. S. Circ. **524**, 213 (1953).
11) *Kruyt, H. R.* and *M. A. M. Klompé*, Kolloid-Beih. **54**, 484 (1942).
12) *Esin, O.* and *V. Shikov*, Zhur. Fiz. Khim. **17**, 236 (1943).
13) *Grahame, D. C.*, Z. Elektrochem. **62**, 264 (1957).
14) *Reynolds, W. L.*, J. Chem. Phys. **29**, 857 (1958).
15) *Grahame, D. C.*, Office of Naval Research, Techn. Rept. 2nd Series No. 7, Nov. 1958.
16) *Damaskin, V. V., N. V. Nikolaeva Fedorovich* and *A. N. Frumkin*, Doklady Akad. Nauk. **121**, 129 (1958).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Stability of Lyophobic Sols

Part VII. Influence of the Non-Electrolytes, Ethyl Alcohol, Acetone und Gelatin on the Coagulation of Ferric Oxide by Potassium Sulphate

By Gur Prasad and Satyeshwar Ghosh

With 1 figure and 5 tables

(Received October 26, 1960)

Introduction

In our earlier communications (3, 4, 5, 6 and 7) we have studied the coagulation of negatively charged manganese dioxide sol by different electrolytes in presence of various nonelectrolytes. It was noted that sensitisation is remarkably affected by the time of observation. We have, therefore, determined the coagulation values for infinite time in order to eliminate the time factor in the process of coagulation. Moreover, the surface of the dispersed material is also important and hence the effect of particle size has also been studied.

Experimental

The hydrous ferric oxide was precipitated from a concentrated solution of ferric chloride with the addition of an equivalent amount of NH_4OH at room temperature with constant stirring. The precipitate was thoroughly washed till it tended to peptize. The supernatant liquid was freed from Cl'. The precipitate was peptized by shaking it at a constant rate by a Microid Shaker for about 48 hours with about 0.04 N HCl. A clear brick red sol was obtained which was centrifuged by Sharples Super Centrifuge at three speeds namely 6,000 r.p.m., 14,000 r.p.m. and 22,000 r.p.m.

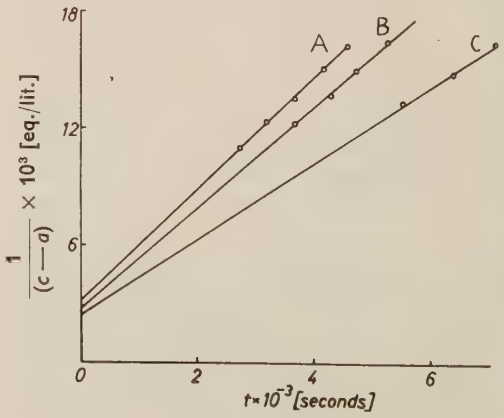


Fig. 1. Vide text

to have three samples with different average sized particles. All the samples *A*, *B*, and *C* were made to contain the same amount of Fe_2O_3/lit. The time of complete coagulation was noted at (35.00 ± 0.05)° C for potassium sulphate as the coagulation electrolyte. The experimental details are the same as given in (4).

In the tables 1–2, the values of (time of coagulation) — 1 are given for different amounts of coagulating electrolyte.

Concentration of the sol = 1.623 gm. Fe_2O_3/lit.
Chlorine content of sol *A* = 0.0052 gm. ion/lit.
Chlorine content of sol *B* = 0.0053 gm. ion/lit.
Chlorine content of sol *C* = 0.0055 gm. ion/lit.

Bhattacharya et al. (1) gave an empirical equation.

$$\frac{1}{(C-a)} = \frac{n}{m}t + \frac{1}{m}, \qquad [1]$$

where C is the concentration of added electrolyte, a is coagulation value for infinite time, t is the time of complete coagulation, n and m are constants. The values of $\frac{1}{c-a}$ and t for sol *A* are recorded below.

The slope of the straight line obtained by plotting $\frac{1}{(c-a)}$ against t gives the value $\frac{n}{m}$ and the intercept on $\frac{1}{(c-a)}$ axis gives $\frac{1}{m}$. The values obtained are recorded below.

Table 1

0.0005 N K_2SO_4 ml.	$1/t \times 10^4$ seconds					
	no non-electrolyte			3.0% ethyl alcohol		
	Sol *A*	Sol *B*	Sol *C*	Sol *A*	Sol *B*	Sol *C*
8.2	3.690	3.509	3.322	23.801	23.152	22.120
8.0	3.145	3.012	2.841	20.831	20.200	18.521
7.8	2.660	2.551	2.427	18.520	17.510	16.644
7.6	2.381	2.381	2.151	16.672	15.581	14.531
7.4	2.222	2.033	1.992	15.083	14.220	13.320
7.0	1.852	1.631	1.511	12.055	11.760	10.598
6.6	1.427	1.351	1.161	9.524	9.009	8.065
6.2	0.909	0.806	0.641	7.519	7.092	6.098
5.8	—	—	—	2.545	2.096	1.248

Table 2

0.0005 N K_2SO_4 ml.	$1/t \times 10^4$ seconds					
	3.0% acetone			0.0003% gelatin		
	Sol *A*	Sol *B*	Sol *C*	Sol *A*	Sol *B*	Sol *C*
8.2	33.330	32.890	32.055	4.348	3.953	3.636
8.0	27.783	27.252	26.530	3.472	3.322	3.155
7.8	23.810	23.360	22.271	3.322	3.021	2.890
7.6	20.830	20.372	19.384	3.030	2.703	2.519
7.4	18.552	18.054	17.511	2.551	2.358	2.262
7.0	15.550	14.511	13.500	2.058	1.866	1.721
6.6	12.592	12.180	11.096	1.534	1.447	1.350
6.2	10.087	9.524	8.547	1.000	0.952	0.840
5.8	4.525	4.082	3.021	0.641	0.431	0.373

Table 3

no non-electrolyte		3.0% ethyl alcohol		3.0% acetone		0.0003% gelatin	
$\frac{1}{(c-a)} \times 10^3$ eq./lit.	$t \times 10^{-3}$ seconds	$\frac{1}{(c-a)} \times 10^3$ eq./lit.	$t \times 10^{-3}$ seconds	$\frac{1}{(c-a)} \times 10^3$ eq./lit.	$t \times 10^{-3}$ seconds	$\frac{1}{(c-a)} \times 10^3$ eq./lit.	$t \times 10^{-3}$ seconds
11.540	2.710	8.333	0.420	7.898	0.300	10.72	2.300
12.500	3.180	8.827	0.480	8.333	0.360	11.54	2.880
13.640	3.760	9.397	0.540	8.827	0.420	12.50	3.010
15.010	4.200	10.000	0.600	9.379	0.480	13.64	3.300
16.670	4.500	10.720	0.663	10.000	0.539	15.01	3.920

Table 4

non-electrolyte	$1/m$	m	n/m	n	Curve in fig. 1
No non-electrolyte	3150	0.0003175	2.85	0.0009048	*A*
3.0% ethyl alcohol	6000	0.0001667	6.00	0.0010000	*B*
3.0% acetone	6000	0.0001667	7.20	0.0012000	*C*
0.0003% gelatin	3450	0.0002899	3.15	0.0009826	*D*

Ghosh et al. (2) have shown that *Reerink*'s (8) stability ratio

$$W = 1 + \frac{t}{T}$$
$$= 1 + tn \qquad \left(n = \frac{1}{T}\right)$$

where t is the time of coagulation, T is the time of coagulation at a sufficient high concentration of added electrolyte. The values of W for different amounts of coagulating electrolyte are given below.

Table 5

	$W = 1 + tn$			
0.0005 N K_2SO_4	no non-electrolyte	3.0% ethyl alcohol	3.0% acetone	0.0003% gelatin
8.2	3.452	1.420	1.360	3.260
8.0	3.877	1.480	1.432	3.283
7.8	4.402	1.540	1.504	3.958
7.6	4.800	1.600	1.576	4.243
7.4	5.071	1.663	1.646	4.852

Results and Discussion

A perusal of tables 1 and 2 shows that the sol with average finer particles is more stable than the one with average coarser particles. The order of the stability of three samples is Sol C > Sol B > Sol A. Ethyl alcohol, acetone and gelatin sensitise the sol and the degree of sensitisation increases with the fineness of the dispersed particles.

It is clear from table 4 that m of equation [1] decreases while n increases in presence of either ethyl alcohol or acetone or gelatin. An increase in the value of n implies a decrease in the value of T. According to *Smoluchowski*, $T = \frac{1}{8\pi D r n_0}$. In the presence of small amount of added non electrolyte D and n_0 remain almost unaltered, hence decrease of T is possible if r (effective distance of attraction) is increased. We conclude that in the presence of ethyl alcohol, acetone and gelatin, the adhesive tendency of the surface of dispersed particles increases which enhances the frequency of collisions resulting in sensitisation. The stability ratio W increases with the decrease of coagulating electrolyte. Moreover, it decreases in the presence of said non-electrolytes for the same amount of coagulant (refer table 5).

Abstract

The coagulation of positively charged sol of hydrous ferric oxide of different average particle sizes for potassium sulphate as the coagulant has been studied in the presence of ethyl alcohol, acetone and gelatin. It has been observed that these sensitise the sol and the degree of sensitisation increases with the fineness of dispersed particles. It has been concluded that the adhesive tendency of the surface of dispersed particles increases in the presence of said non-electrolytes leading to an increase in the frequency of collisions resulting in sensitisation. The stability ratio W decreases in the presence of said non-electrolytes for the same amount of coagulant.

Zusammenfassung

Die Koagulation positiv geladener Sole von wäßrigem Ferrioxyd mit verschiedenen mittleren Partikelgrößen durch Kalium als Koagulator wurde in Gegenwart von Äthylalkohol, Aceton und Gelatine untersucht. Die Empfindlichkeit der Sole und der Grad der Sensibilisierung steigt mit der Feinheit der dispergierten Partikel. Es wird geschlossen, daß die Adhäsionstendenz der Oberflächen der dispersen Partikel in Gegenwart oben genannter Nichtelektrolyte steigt und so zu einer Erhöhung der Kollisionsmöglichkeit führt, die die Sensibilisierung zur Folge hat. Das Stabilitätsverhältnis nimmt in Gegenwart der zugemischten Nichtelektrolyte für gleiche Beträge des Koagulanten ab.

References

1) *Bhattacharya, A. K.* and *R. Kumar*, J. Ind. Chem. Soc. **28**, 179, 638 (1951).
2) *Ghosh, B. N.* and *A. K. Gangopadhya*, ibid. **36**, 811 (1959).
3) *Prasad, G.* and *S. Ghosh*, Z. phys. Chem. **214**, 220–224 (1960).
4) *Prasad, G.* and *S. Ghosh*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India) **29A**, 187 (1960).
5) *Prasad, G.* and *S. Ghosh*, ibid. **29A**, 193 (1960).
6) *Prasad, G.* and *S. Ghosh*, Z. phys. Chem. (communicated).
7) *Prasad, G.* and *S. Ghosh*, ibid (communicated).
8) *Reerink, H.* and *J. Th. Overbeek*, Discuss. Farad. Soc. **74**, (1954).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Studies on the Precipitation of Thorium Hydroxide

Part III: Interaction between Thorium Chloride and Sodium Hydroxide

By Rameshwar Prasad and Arun K. Dey

With 8 tables

(Received May 23, 1960)

The complete precipitation of a metal hydroxide from its salt solution by an amount of alkali which is less than the theoretically required amount was observed by many workers notable among them being *Britton* (1), *Heubel* (2), *Dechamps* (3), *Quintin* (4) and others. *Britton*'s contention of the formation of basic salt in order to explain this phenomenon was questioned by the results obtained in these laboratories. According to *Ghosh* and *Dey* (5) the precipitation of a hydroxide occurs as a primary process and the precipitate adsorbs the anion on its surface, thereby liberating hydroxyl ions as a result of hydrolytic adsorption and these hydroxyl ions are then responsible for further precipitation of the hydrous oxides.

Dey and *Ghosh* and their coworkers (6–8) observed that the adsorption of anions and cations by a hydroxide depends upon the hydrogen ion concentration of the medium. They measured the adsorption of ions

during the precipitation of a hydroxide with the progressive addition of an alkali and found that the association of an anion decreases and that of the cation increases with increasing quantity of alkali used for precipitation.

In this paper, the results on the adsorption of sodium and chlorine ions by thorium hydroxide precipitated from thorium chloride by progressive addition of alkali have been reported.

Experimental

Materials: A standard solution of thorium chloride (BDH LR) was prepared in carbon dioxide free water and thorium was estimated gravimetrically as thoria. Chlorine ion was also estimated gravimetrically as silver chloride and the ratio of thorium to chlorine was found to be 1:4. A solution of sodium hydroxide was prepared using BDH AnalaR reagent and was standardised against a standard acid using Methyl Red as an indicator. All other chemicals used were of reagent grade.

Procedure: In several 100 ml. volumetric flasks, 20 ml. of standard thorium chloride solution were taken, varying amounts of sodium hydroxide solution were added and the volumes raised to 100 ml. in every case. The precipitates were allowed to settle overnight and the supernatant liquids were quantitatively analysed for hydrogen, hydroxyl, chlorine and sodium ions.

For the estimation of acidity or alkalinity, an aliquot portion was titrated against standard alkali or acid using Methyl Red indicator. Chlorine ion was estimated by titration against standard silver nitrate solution using dichlorofluorescein as an adsorption indicator.

For the estimation of sodium 10 ml. of the supernatant liquid was diluted to 100 ml. and the concentration of sodium determined with the help of a flame photometer (*B. Lange*, Model 5). The method consisted in comparison of the galvanometer deflection with a calibration curve drawn earlier with the instrument using solutions of known concentrations of sodium chloride (BDH AnalaR). The calibration curve was checked every now and then, before and after determinations and it was found that the values obtained with unknown solutions were fairly reproducible.

The experiments were performed at three different temperatures. The individual solutions (and a bottle of distilled water for diluting) were kept in a thermostat maintaining constant temperature (within $\pm$ 0.1° C.) with the aid of *Braun*'s thermomix regulated at the desired temperature. The solutions were mixed and the mixtures kept in the thermostat for 24 hours.

All the concentrations reported in the following tables are the final ones and are expressed in mgM/litre.

Table 1

Hydrogen Ion Concentration in the Supernatant Liquid after the Precipitation of Thorium Hydroxide. Concentration of thorium ions = 50 mg ions. Concentration of chlorine ions = 200 mg ions

Ratio $Th^{4+}:OH^-$	Hydrogen ions in mg ions 25° C	50° C	70° C
1:3.0	21.5	18.5	16.0
1:3.2	11.2	10.5	10.5
1:3.4	6.4	3.3	3.1
1:3.6	3.1	2.2	1.5

Table 2

Hydroxyl Ion Concentration in the Supernatant Liquid after the Precipitation of Thorium Hydroxide. Concentration of thorium ions = 50 mg ions. Concentration of chlorine ions = 200 mg ions

Ratio $Th^{4+}:OH^-$	Hydroxyl ions in mg ions 25° C	50° C	70° C
1:3.8	0.1	0.2	1.0
1:4.0	0.4	0.4	1.2
1:4.2	1.1	7.0	7.7
1:4.4	9.5	17.3	19.3
1:4.6	19.5	29.0	33.0
1:4.8	30.1	40.4	41.3
1:5.0	41.5	44.2	52.6

The above results show that the supernatant liquid becomes perceptibly alkaline with the addition of 3.8 equivalents of alkali.

Table 3

Adsorption of Sodium Ions on the Precipitates of Thorium Hydroxide. Concentration of thorium ions = 50 mg ions. Concentration of chlorine ions = 200 mg ions

Ratio $Th^{4+}:OH^-$	Sodium ions adsorbed in mg ions 25° C	50° C	70° C
1:3.0	4.0	20.0	7.0
1:3.2	6.0	20.0	10.0
1:3.4	9.0	24.0	10.0
1:3.6	15.0	26.0	20.0
1:3.8	20.0	36.0	36.0
1:4.0	54.0	43.0	43.0
1:4.2	60.0	64.0	50.0
1:4.4	50.0	74.0	50.0
1:4.6	40.0	60.0	50.0
1:4.8	35.0	50.0	35.0
1:5.0	30.0	50.0	30.0

From the above table it may be observed that the adsorption of sodium ions at 25° C increases with the increase of alkali in the precipitation and attains a maximum with 4.2 equivalents and then decreases again. At 50° C and 70° C we observe similar increase and subsequent decrease of adsorption.

Table 4

Adsorption of Chlorine Ions on the Precipitates of Thorium Hydroxide. Concentration of thorium ions = 50 mg ions. Concentration of chlorine ions = 200 mg ions

Ratio $Th^{4+}:OH^-$	Chlorine ions adsorbed in mg ions 25° C	50° C	70° C
1:3.0	14.0	11.0	11.0
1:3.2	15.0	14.0	18.0
1:3.4	12.0	18.0	23.0
1:3.6	11.0	15.0	16.0
1:3.8	10.0	11.0	12.0
1:4.0	8.0	5.0	4.0
1:4.2	7.0	4.0	2.0
1:4.4	5.0	4.0	2.0
1:4.6	4.0	3.0	1.0
1:4.8	2.0	3.0	1.0
1:5.0	1.0	3.0	1.0

It is observed that at 25° C the adsorption of chlorine ion at first increases with the addition of alkali for precipitation and then gradually decreases after the precipitation is complete and goes on decreasing constantly. The same results are observed at 50° C and 70° C.

The results of the experiments repeated at a lower concentration are given below:

Table 5

Hydrogen Ion Concentration in the Supernatant Liquid after the Precipitation of Thorium Hydroxide. Concentration of thorium ions = 12.5 mg ions. Concentration of chlorine ions = 500 mg ions

Ratio $Th^{4+}:OH^-$	Hydrogen ions in mg ions 25° C	50° C	70° C
1:3.0	6.2	7.0	7.8
1:3.2	3.7	3.5	4.5
1:3.4	1.4	2.1	2.3
1:3.6	0.6	0.6	0.6
1:3.8	0.3	0.1	0.1

Table 6

Hydroxyl Ion Concentration of the Supernatant Liquid after the Precipitation of Thorium Hydroxide. Concentration of thorium ions = 12.5 mg ions. Concentration of chloride ions = 50.0 mg ions

Ratio $Th^{4+}:OH^-$	Hydroxyl ions in mg ions 25° C	50° C	70° C
1:4.0	0.4	0.2	0.05
1:4.2	1.7	2.4	1.6
1:4.4	4.0	5.7	4.0
1:4.6	6.9	8.5	6.9
1:4.8	9.5	11.6	9.5
1:5.0	13.5	14.0	12.5

The above results show that the supernatant liquid became alkaline with the addition of 4.0 equivalents of alkali.

Table 7

Adsorption of Sodium Ions on the Precipitates of Thorium Hydroxide. Concentration of thorium ions = 12.5 mg ions. Concentration of chlorine ions = 50.0 mg ions

Ratio $Th^{4+}:OH^-$	Sodium ions adsorbed in mg ions 25° C	50° C	70° C
1:3.0	1.50	2.50	0.75
1:3.2	1.75	2.75	1.00
1:3.4	1.80	2.75	1.50
1:3.6	1.90	3.00	1.70
1:3.8	2.30	3.20	3.10
1:4.0	2.50	3.50	3.30
1:4.2	3.00	3.50	3.10
1:4.4	2.40	3.40	2.25
1:4,6	2.30	3.10	1.75
1:4.8	2.20	2.80	1.50
1:5.0	2.50	2.70	1.50

The above table shows that the adsorption of sodium ions at 25° C increases with the increase of alkali in the precipitation and attains a maximum with 4.2 equivalents of alkali and then gradually decreases. At 50° C we observe the same increase and decrease. At 70° C we observe that the maximum adsorption is at 4.0 equivalents of alkali added.

Table 8

Adsorption of Chlorine Ions on the Precipitates of Thorium Hydroxide. Concentration of thorium ions = 12.5 mg ions. Concentration of chlorine ions = 50.0 mg ions

Ratio $Th^{4+}:OH^-$	Chlorine ions adsorbed in mg ions 25° C	50° C	70° C
1:3.0	10.0	5.0	4.0
1:3.2	35.0	6.0	5.0
1:3.4	40.0	6.5	6.0
1:3.6	30.0	6.0	6.0
1:3.8	20.0	4.0	4.0
1:4.0	10.0	1.0	2.0
1:4.2	0.5	1.0	2.0
1:4.4	0.5	0.5	1.0
1:4.6	0.5	0.5	0.5
1:4.8	0.5	0.5	0.5
1:5.0	0.5	0.5	0.5

The results are the same as observed in table 4.

Discussion

It has been reported earlier (9, 10) that thorium is precipitated completely from a thorium chloride solution by less than four equivalents of alkali. The results of the quantitative studies on the precipitation of thorium hydroxide by thorium chloride and sodium hydroxide solutions as reported here have been presented in the above tables. It is noted that with all the precipitants employed, complete precipitation occurs in an acidic medium as shown by the tables 1 and 2 and 5 and 6.

It is interesting to note that the association of chlorine ions with the precipitate decreases with increasing quantity of alkali added. The first few observations, however, do not obey this rule because precipitation remains incomplete with small amounts of the hydroxyl ions added. The association of chlorine ions with the precipitate, in general, diminishes with rise in temperature. When dilute solutions of thorium are used, the association of chlorine ion does not diminish with rise in temperature but remains more or less constant after four equivalents of alkali have been added. This is probably due to greater hydrolysis at enhanced temperature and at greater dilutions where the precipitation values are more near theoretical.

While considering association of sodium ions, it may be noted that the association goes on increasing to a point beyond four equivalents but diminishes again with excess of alkali added. The same thing is true when the dilute solutions are employed.

Acknowledgements

The authors are indebted to Prof. *S. Ghosh* and the late Dr. *S. P. Mitra* for their keen interest in the work. They also thank the Council of Scientific and Industrial Research, India, for supporting the work and for the grant of an assistantship to one of them (R. P.).

Summary

In the precipitation of thorium hydroxide from thorium chloride by sodium hydroxide solution, complete precipitation takes place with an amount of alkali less than four equivalents while the medium is still acidic. In general, the association of chlorine ions with the precipitate diminishes with increasing quantity of alkali added while the association of sodium ions increases under the same conditions, till the addition of four equivalents has been done and then diminishes. Dilution and temperature have got marked effects on the adsorption of anions where the precipitation values tend to the theoretical amount.

Zusammenfassung

Bei der Fällung von Thoriumhydroxid aus Thoriumchlorid durch Natriumhydroxidlösung findet vollständige Fällung bei einem Alkalibetrag von weniger als vier Äquivalenten statt, während das Medium noch sauer ist. Im allg. nimmt die Assoziation von Chlorionen mit der Fällung bei wachsender Menge an zugefügtem Alkali ab, während die Assoziation von Natriumionen bis zur Zufügung von vier Äquivalenten unter gleichen Bedingungen ansteigt und erst dann abnimmt. Verdünnen und Temperatur ergeben beträchtliche Effekte auf die Adsorption der Anionen, wobei die Fällungswerte dem theoretischen Betrag zustreben.

References

1) *Britton, H. T. S.*, Annual Reports, Chem. Soc. (London) **40**, 44 (1943).
2) *Heubel, A.*, Ann. Chim. **4**, 699 (1949).
3) *Dechamps, G.*, C. R. Acad. Sci. (Paris) **226**, 179 (1948).
4) *Quintin, M.*, J. Chim. Phys. **44**, 284 (1942).
5) *Ghosh, S.* and *A. K. Dey*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India), **15 A**, 143 (1956).
6) *Dey, A. K.* and *S. Ghosh*, J. Ind. Chem. Soc. **24**, 181 (1947); **27**, 66 (1950).
7) *Kulshrestha, N. K.*, *A. K. Dey* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. **132**, 143 (1953).
8) *Varshney, K. C.*, *A. K. Dey* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. **141**, 40 (1955).
9) *Prasad, R.* and *A. K. Dey*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India), **28 A**, 350 (1959).
10) *Prasad, R.* and *A. K. Dey*, J. Ind. Chem. Soc. **37** (1960). In press.

From the Chemical Laboratories, Aligarh Muslim University, Aligarh (India)

Studies on Tungstate Gels

Part II. Permeability, Adsorption and Membrane Potential of Thorium Tungstate Membranes

By Wahid U. Malik and S. Anwar Ali

With 3 figures and 9 tables

(Received July 2, 1960)

The problem of the permeability of electrolytes through inorganic gels forming membrane has not attracted much attention in recent years.

Investigations in this field were limited to copper ferro- and ferricyanide membranes. During the course of last few years we for the first time took up studies in this direction for membranes which do not show a perfectly semipermeable character (1). The membranes under study are nickel, cobalt, and silver ferricyanide membranes; ferric tungstate (results to be communicated); chromic ferro- and ferricyanide, thorium tungstate etc.

The present paper is in continuation to our previous communication (this journal, Part I) and deals with the following aspects of thorium tungstate parchment supported membrane:

(i) Permeability measurements employing the isotonic solution method of *Weiser* (2) and constant flow method of *Willis* (3, 4) and *Hartung* (5), (ii) the influence of temperature on the permeability of various electrolytes and (iii) the dependence of permeability of adsorption and membrane potential for these membranes.

Experimental

Thorium tungstate membrane was prepared by impregnating the parchment thimble with the gel. 0.1 M thorium nitrate solution was taken inside the *Whatman* parchment thimble (B.T.L) and was then suspended in 50 cc of 0.1 M sodium tungstate solution such that the height of the liquids inside and outside was the same. As seen from the preliminary experiments that the deposition was very slow, the solutions were interchanged after a long period of contact roughly after every twelve hours, until the gel was fairly well deposited on the parchment thimble. The membrane thus obtained was then thoroughly washed and left under water to ensure the removal of adsorbed ions (Th^{++++} and WO_4^{--}). Prior to use the membrane was stored in water.

De Vries method was employed to prepare the isotonic solutions of potassium chloride, potassium sulphate, sodium chloride, sodium sulphate and sodium tungstate with sucrose solution, using "Spirogyra" as the plant cell. The diffusion experiment was carried out by keeping 20 cc of 0.1 M electrolyte in the thimble and suspending it for twenty-four hours in 50 cc of sucrose solution, isotonic with the electrolyte to attain

Table 1

Electrolyte	KCl gms/litre	K_2SO_4 gms/litre	NaCl gms/litre	Na_2SO_4 gms/litre	Na_2WO_4 gms/litre
Before diffusion	7.460	17.4252	5.850	14.2052	33.00
After diffusion	2.320	6.2052	1.8840	5.1852	16.52
% diffusion	68.9	64.54	67.8	63.5	49.95

the equilibrium. The percentage of the diffusion was estimated by determining the loss of the electrolyte inside the thimble after twenty four hours in duplicate. The summary of the results are given in table 1.

Since the isotonic solution method has some limitations and high accuracy could not be obtained, the diffusion experiment was repeated by the constant flow method employing apparatus described by *Austin, Hartung* and *Willis* (4). The membrane was obtained in the form of circular disc (diameter 50 mm) by cutting the gel deposited thimble. After thorough washing it was inserted between the two halves of the glass cell (ground glass edges; cell capacity 45.0 cc). The membrane was several times washed with doubly distilled water after performing the experiment with a particular electrolyte. Measurements were carried out at two different concentrations (0.1 M and 0.01 M) of the electrolyte and at temperatures 20°, 30°, and 40° C. The temperature was maintained within $\pm$ 0.1° by keeping the apparatus in the water thermostat. The results are summarised in table 2.

Table 2

Electrolytes conc. 0.1 M	20° diffusion millimoles/hr	30° diffusion millimoles/hr	40° diffusion millimoles/hr
KCl	0.170	0.205	0.255
K_2SO_4	0.064	0.0747	0.0941
NaCl	0.141	0.174	0.208
Na_2SO_4	0.050	0.06	0.076
Na_2WO_4	0.0235	0.0283	0.036

Table 3

Electrolyte Conc. 0.1 M	20° diffusion millimoles/hr	30° diffusion millimoles/hr	40° diffusion millimoles/hr
KCl	0.0187	0.0227	0.02800
K_2SO_4	0.00705	0.0084	0.01030
NaCl	0.0158	0.0191	0.02310
Na_2SO_4	0.0055	0.0066	0.00805
Na_2WO_4	0.0026	0.0033	0.00403

To ascertain this relationship for thorium tungstate membrane adsorption experiments were carried out. Neutral thorium tungstate was prepared by mixing the reactants in such a proportion that no trace of either reactants was found in the supernatant liquid when analysed for thorium and tungstate ions. The neutral

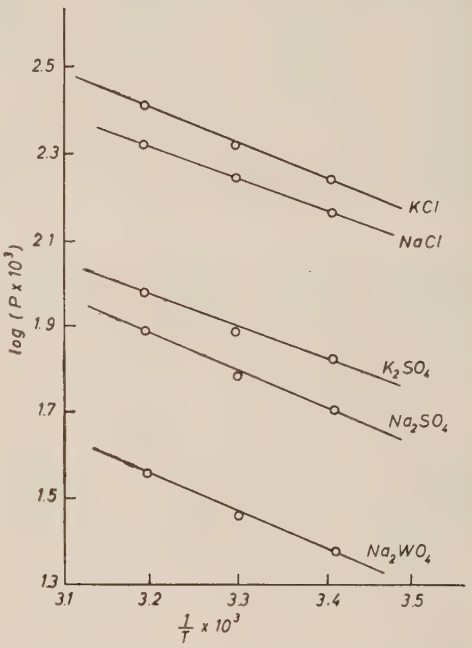


Fig. 1. Vide text

salt thus obtained was filtered, washed and dried at 110° C. Six conical flasks (each containing 1.0 gm of finely powdered salt) were arranged and increasing amount of electrolyte was added and total volumewas made 150 cc with doubly distilled water. The flasks were suspended in water thermostat maintained at 20 $\pm$ 0.1° C for twenty-four hours and supernatant liquid was then analysed. The amount adsorbed per gram of the substance was found out.

Table 4

Initial concentrations of electrolytes	KCl adsorbed	K_2SO_4 adsorbed	Na_2SO_4 adsorbed	NaCl adsorbed	Na_2WO_4 adsorbed
0.05 M	0.0003 M	0.0024 M	0.0011 M	0.0030 M	0.000 M
0.10 M	0.0040 M	0.0063 M	0.0045 M	0.0085 M	— 0.0002 M
0.15 M	0.0120 M	0.0118 M	0.0150 M	0.0180 M	— 0.0060 M
0.20 M	0.0160 M	0.0200 M	0.0220 M	0.0250 M	— 0.0048 M
0.25 M	0.0240 M	0.0294 M	0.0270 M	0.0365 M	— 0.0080 M
0.40 M	0.0300 M	0.0415 M	0.0378 M	0.0480 M	— 0.0090 M

Adsorption of different electrolytes by the gel

It is generally stated that the permeability of a membrane depends upon the adsorption of the electrolytes[1]).

Membrane potential

The dependence of the membrane potential on the rate of diffusion and adsorption of electrolytes was studied by recording the variations in the potential

[1]) *Weiser* (2) has found that the greater the permeation, smaller is the adsorption and vice versa in case of copper ferro- and ferricyanide membranes.

with time and the maximum potential attained by the thorium tungstate membrane using 0.1 M and 0.01 M concentrations on the two sides of the membrane. To nullify the liquid junction potential 0.1 N KCl calomel electrodes were used. The method employed was that of *Michaelis* (6) for "concentration potential"; the potential difference of the concentration cell

$$Hg \mid Hg_2Cl_2\ 0.1\ N\ KCl \mid \underset{C_1}{\text{Electrolyte}} \,\|\, \underset{C_2}{\text{Electrolyte}} \mid 0.1\ N\ KCl\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

Membrane

was measured on *Tinsley* Potentiometer (type 3387). Maximum potential after ten days for the same membrane was also recorded to see the effect of aging .

The results are given in the following table.

Table 5

Time in minutes	Potentials in volts KCl	K_2SO_4	NaCl	Na_2SO_4	Na_2WO_4
0	0.0175	0.0280	0.0200	0.0340	0.0440
2	0.0180	0.0285	0.0210	0.0350	0.0450
5	0.0185	0.0300	0.0220	0.0360	0.0455
10	0.0180	0.0320	0.0215	0.0365	0.0460
20	0.0170	0.0310	0.0200	0.0360	0.0460
30	0.0155	0.0300	0.0190	0.0345	0.0450
40	0.0143	0.0285	0.0175	0.0330	0.0435
50	0.0130	0.0270	0.0160	0.0320	0.0420
60	0.0118	0.0250	0.0150	0.0300	0.0410
Maximum potential	0.0185	0.0320	0.0220	0.0365	0.0460
Maximum potential after 10 days	0.0155	0.0240	0.0175	0.0255	0.0330

Since diffusion experiments were also performed using isotonic solutions of sucrose, it was thought worthwhile to carry out potential measurements under these conditions. On one side of the membrane isotonic sucrose solution (with 0.1 M electrolyte) instead of 0.01 M electrolyte solution was kept and potential variations were recorded. The values in this case were found to be much higher than observed with electrolyte solutions alone.

Table 6

Potential with isotonic sucrose solution

Time in minutes	KCl	K_2SO_4	NaCl	Na_2SO_4	Na_2WO_4
0	0.0250	0.0470	0.0300	0.0500	0.0820
5	0.0280	0.0488	0.0315	0.0515	0.0830
10	0.0270	0.0485	0.0315	0.0520	0.0835
20	0.0250	0.0475	0.0300	0.0510	0.0840
30	0.0220	0.0455	0.0280	0.0500	0.0835
40	0.0200	0.0430	0.0270	0.0485	0.0825
50	0.0200	0.0420	0.0260	0.0475	0.0815
60	0.0185	0.0410	0.0251	0.0460	0.0810
90	0.0160	0.0400	0.0237	0.0450	0.0805
Maximum potential	0.0280	0.0485	0.0315	0.0520	0.0840

In all these measurements the potential begins to drop after a short time showing that due to the diffusion the equalisation of concentrations was taking place and hence steady readings could not be obtained. According to *Unmack* (7), stirring is necessary in membrane potential measurements to overcome the effects of diffusion. It was therefore decided to apply the constant flow method of potential measurements of *Hartung* (8). The membrane disc used in the permeability determinations was employed in this case so that identical conditions could be maintained. The flow of the solutions was regulated using stop cocks and care was taken that no bubble would be present in the cell. As soon as the steady state was reached the solutions were taken out and maximum potential was recorded with fresh ones.

Table 7

Electrolyte	Maximum potential	Maximum potential from table 5	
KCl	0.0130	0.0185	0.0155
K_2SO_4	0.0215	0.0320	0.0240
NaCl	0.0165	0.0220	0.0175
Na_2SO_4	0.0230	0.0365	0.0255
Na_2WO_4	0.0310	0.0460	0.0330

Apparent mobility of the anions

The apparent mobility of the anions was calculated from the equation

$$E = \frac{\frac{U}{Zc} - \frac{V}{Za}}{U + V} \frac{RT}{F} \ln \frac{f_1 C_1}{f_2 C_2},$$

where E is the measured membrane potential, C_1 and C_2 are the concentrations of the electrolyte solution in gms. equivalent per litre, f_1 and f_2 are the corresponding activity coefficients, Zc and Za are the valencies of cation and anion respectively, and U and V are the mobilities of the cation and anion; U is taken as unchanged by the membrane and V calculated from this. The apparent mobility calculated from the values of table 5 and 6 are given in the table

Table 8

Electrolyte	Anions	True mobility	Apparent mobility calculated from table 5	Apparent mobility calculated from table 6
KCl	Cl	75.5	55.81	47.70
NaCl	Cl	75.5	35.89	30.83
K_2SO_4	$^1/_2\ SO_4$	79.0	32.69	21.35
Na_2SO_4	$^1/_2\ SO_4$	79.0	20.11	13.45
Na_2WO_4	$^1/_2\ WO_4$	54.0	11.08	0.0836

Discussion

The view of *Michaelis* (6) that the selective permeability and potential of collodion membranes are due to preferential ion adsorption modifying differential diffusion rates, has been fairly generally accepted and its extension to parchment and copper ferrocyanide has been discussed by *Willes* (3–4). *Sollner* and co-workers (9) have shown that the behaviour of collodion membranes to electrolytes is due mainly to surface charges already present which have not come from

the electrolyte in use. The quantitative theory of membrane behaviour put forward by *Meyer* and *Sievers* (10) and independently by *Teorell* (11), postulates a number of fixed charges on the membrane pores due either to adsorption or ionisation. Hence a *Donnan* equilibrium may be set up between the fixed ions in the pores of the membrane and those in the bulk of the solution. These ions tend to repell the ions of the same sign resulting variations in the rate of diffusion of the electrolytes. *Sollner* (12–13) has also pointed out that the electrical behaviour of heteroporous system is governed by the ease with which electrolyte ions enter purely on the basis of size but principally by the repelling effect of fixed dissociable groups on the pore walls.

The common observation that uni-univalent ions have more tendency to diffuse than the uni-bivalent ones is clearly seen from the tables 1, 2 and 3. However, there exists a difference in the rates of KCl and NaCl; the diffusion of KCl being greater than NaCl (0.170 millimoles/hour KCl and 0.141 millimoles/hour NaCl). As regards the rate of diffusion of bivalent ions, they are found to decrease in the order K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Na_2WO_4. The ratio of Cl^-/SO_4^{--} in potassium and sodium salts was found to be nearly three, confirming the view that uni-univalent anions have greater rate of diffusion than the uni-bivalent ones for the same cation. Thus for the thorium tungstate membrane it may be safely said that the valency of the anions changes the rate of diffusion by increasing the anionic charge of the membrane and this is in accordance with the observation of *Willis* (3, 4) and others (14, 15, 16). However, the permeability behaviour of Na_2WO_4 was found to be quite different. In this case the rate of permeation is nearly half of Na_2SO_4 which cannot be explained merely on the basis of valency effect. A possible explanation may be found in the difference in the mobility of the two anions (SO_4^{--} 79.0 and WO_4^{--} 54.0 as determined by conductivity data). The order of permeability for different electrolytes towards thorium tungstate is as KCl > NaCl > K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Na_2WO_4.

It is interesting to note that the same order of permeation was observed when the pretreated membrane (with Na_2WO_4 and $Th(NO_3)_4$) was employed for the permeability determinations. However, sodium tungstate treated membrane did not show any appreciable change in the rates while thorium nitrate treated membrane showed higher rates of diffusion. Such a behaviour may be attributed to the peptising effect of thorium ions on the gel which brings about a change in the structure of the membrane, resulting in an increase of porosity as well as a decrease in the thickness of the membrane. This behaviour of thorium ions in the gel was actually observed by us.

Although the concentrations and the temperatures have no effect on the order of permeation, its magnitude for the individual electrolyte is affected. The observation on thorium tungstate membrane shows that the higher the concentration, the lower is the rate of permeation whereas the higher the temperature, the higher is the rate of diffusion for each electrolyte.

Activation Energy

From the values of permeability at different temperatures (table 2) the activation energy for each electrolyte can be calculated. Plotting log P against $1/T$ (fig. 1) linear curves are obtained for each electrolyte and from the slopes of the curves the activation energies are found out.

Table 9

Electrolyte	Potential	Rate of diffusion at 20°	Activation energy in calories
KCl	0.0185	0.170	3733
K_2SO_4	0.0320	0.064	3550
NaCl	0.0220	0.141	3581
Na_2SO_4	0.0365	0.050	3854
Na_2WO_4	0.0460	0.0235	3926

Hartung (loc. cit.) has pointed out that the activation energy of an electrolyte is greater than that for diffusion alone when a membrane is inserted between the two concentrations of the electrolyte. He had also shown that the activation energy for SO_4^{--} ions is greater than the Cl^- ions. However, our results do not confirm the above view point. Here the activation energy for KCl is 3,7 Kcal while that of K_2SO_4 is 3,55 Kcal. As for the sodium salts, the activation energies are of the order Cl < SO_4 < WO_4. Moreover in all the cases the values do not even reach the activation energy for the free diffusion of KCl which is nearly 4,4 Kcal. We are thus unable to explain our permeability data on the basis of activation energies in spite of the fact that well defined straight lines were obtained on plotting log P against $1/T$.

Adsorption

A number of workers have pointed out that the permeability of ions through membranes depends upon the extent of positive adsorption, the adsorptions of different electrolytes were studied and they were found of the order KCl < NaCl < K_2SO_4 < Na_2SO_4 – being just the reverse of the order of permeability and are in accordance with the adsorption theory for membranes. The adsorption of thorium nitrate could not be studied since the gel got peptised. Surprisingly enough a slight negative adsorption was also observed (table 4) in case of sodium tungstate in spite of the fact that the permeability is the least for this electrolyte. The probable cause of negative adsorption may be in the peptisation of the gel with time (24 hours – after which the adsorption studies were carried out).

Membrane Potential

It will be seen from the tables 5 and 6 that the membrane potential is in the increasing order as KCl < NaCl < K_2SO_4 < Na_2SO_4 < Na_2WO_4. These results confirm the view that the greater the permeability, the lower is the membrane potential (4). *Donnan* (17) experimentally showed that the membrane potential is due to the unequal distribution of the ions on the two sides of the membrane and *Prideaux* (18) and *Willis* (3) have pointed out that due to the membrane, the motion of the ions is retarded. In our case the same behaviour of the anions was found. The apparent mobilities were found to be less than those in the free solution. It was also observed that the retardation is less in uni-univalent and greater for uni-bivalent anions. Calculating the apparent transport numbers and their ratios with the true transport numbers, it is found that they are apparently decreased in the ratio 0.952, 0.693, 0.593, 0.466, 0.347. From this it can be concluded that where the ratio is greater, smaller values of potential are obtained and vice versa showing that higher values in the membrane potential directly depend upon the extent of retardation in the mobility of the anions.

Interesting results were obtained when the potential measurements were carried out using the isotonic sucrose solution. Here the values of membrane potential were much higher than those obtained previously using the electrolyte solutions on the two sides of the membrane. The high decrease in the apparent mobility (table 8) shows that the decrease in the mobilities of the anions is due to the sucrose solution alone. A similar behaviour was found by *Hartley* and *Raikes* (19) who showed that the mobility of a particular ion decreased in methyl alcohol.

Correlation between permeability, adsorption and membrane potential

Hartung (8) working on copper ferrocyanide membrane showed graphically that there was a poor correlation between the permeability and membrane potential. This relationship was critically examined by us. On plotting the graph between potential and reciprocal of permeability fig. 2 was found and when log of potential and log of reciprocal of permeability was plotted fig. 3

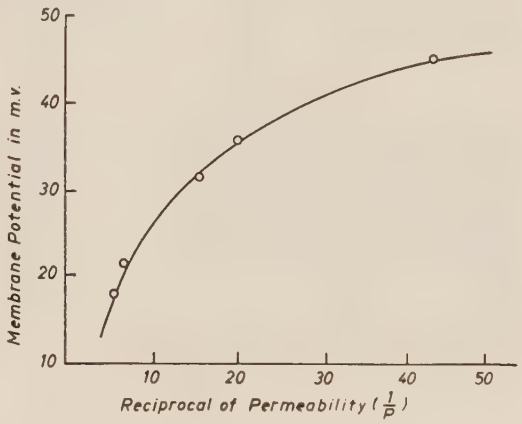


Fig. 2. Vide rext

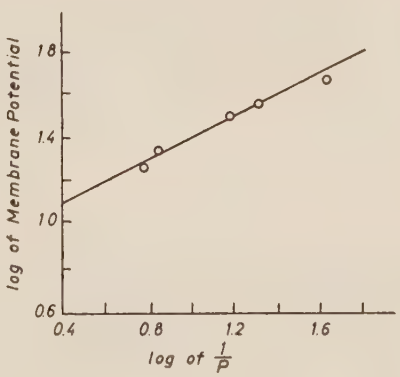


Fig. 3. Vide text

was obtained which was a linear curve showing that the equation governing the curve is like $Y = a x^{1/n}$. On solving the terms "a" and "n" by chosing the best fit line, the values are 7.5 and 2 respectively. The equation was also tested with the results of *Hartung* and was found only to change in the value of "a" where it was 7.9 instead of

7.5. The equation is similar to the *Freundlich* adsorption curve which quantitatively supports the view that the adsorption is directly connected with the membrane potential while permeability has an inverse effect on it.

Thanks are due to Prof. *M. O. Farooq* lately Head of the Department of Chemistry for his keen interest in the progress of this work.

Summary

The permeability of electrolytes through inorganic membranes not exhibiting a purely semi-permeable character has been studied. The results on the thorium tungstate membrane show the influence of (i) valency and size of the anion (ii) adsorption on the permeability of different electrolytes. The membrane potential and the permeability of ions is governed by the relationship $Y = ax^{1/n}$. This relationship, besides confirming the fact that the higher the membrane potential, the lower is the permeability, further goes to prove that adsorption is directly connected to the membrane potential.

Zusammenfassung

Die Permeabilität von Elektrolyten durch anorganische Membranen, die keinen reinen semiperiablen Charakter haben, wurde untersucht. Die Ergebnisse für Thorium-Wolframat-Membranen zeigen den Einfluß erstens der Valenz und zweitens der Größe der Anionenadsorption auf die Permeabilität der verschiedenen Elektrolyte. Das Membranpotential und die Ionenpermeabilität wird durch die Relation $X = ax^{1/n}$ beschrieben. Diese Gleichung zeigt außer der Tatsache, daß bei steigendem Membranpotential die Permeabilität sinkt, daß die Adsorption unmittelbar mit dem Membranpotential in Beziehung steht.

References

1) *Amir, Hasan, Wahid U. Malik* and *Abani K. Bhattacharya*, J. Ind. Chem. Soc. **32**, 501 (1955); *Malik, Wahid U.* and *Abani K. Bhattacharya*, J. Phys. Chem. **59**, 488; 490 (1955).
2) *Weiser, H. B.*, J. Phys. Chem. **34**, 335; 1826 (1930).
3) *Willis, G. M.*, Trans. Faraday Soc. **38**, 169 (1942).
4) *Austin, A. T., E. J. Hartung* and *G. M. Willis*, Trans. Faraday Soc. **40**, 520 (1944).
5) *Hartung, E. J., Kelly* and *Wertheim*, Trans. Faraday Soc. **33**, 398 (1937).
6) *Michaelis*, Kolloid-Z. **62**, 1 (1933).
7) *Unmack*, vide *Manegold* and *Kalauch*, Kolloid-Z. **86**, 186 (1939).
8) *Tolliday, J. D., E. F. Woods* and *E. J. Hertung*, Trans. Faraday Soc. **45**, 148 (1949).
9) *Sollner, K.* and *Abraham*, J. Gen. Physiol. **24**, 1 (1944); *Sollner, K., Abraham* and *Carr*, ibid **24**, 467 (1941); *Sollner, K., Abraham* and *Carr*, ibid **25**, 7 (1941) and succeeding papers.
10) *Meyer* and *Sievers*, Helv. Chim. Acta **19**, 649 (1936); Trans. Faraday Soc. **33**, 1073 (1937).
11) *Teorell*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **33**, 282 (1935).
12) *Sollner, K.*, J. Phys. Chem. **49**, 265 (1945).
13) *Sollner, K.* and *H. P. Gregor*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 346 (1945).
14) *de Jong* and *Westerkamp*, Protoplasma **27**, 32 (1936).
15) *Michaelis* and *Dokan*, Biochem. Z. **162**, 258 (1925).
16) *Fujita*, Biochem. Z. **159**, 370; **162**, 245 (1925).
17) *Donnan, F. G.*, Z. Electrochem. **17**, 572 (1911).
18) *Prideaux, E. B. R.*, Trans. Faraday Soc. **10**, 160 (1914); **20**, 37 (1924); **24**, 11 (1928); **25**, 20 (1929).
19) *Hartley, H.* and *H. R. Raikes*, Trans. Faraday Soc. **23**, 393 (1927).

From the Laboratory of Soils and Fertilizers, Agricultural State University, Wageningen (Netherlands)

The Pressure Filtrate of Colloidal Suspensions

II. Experimental Data on Homoionic Clays

By G. H. Bolt

With 10 figures and 1 table

(Received June 13, 1960)

The purpose of this study was to evaluate pressure filtration as a means to determine the composition of the equilibrium solution of soils and clays. In order to simplify the interpretation of the experimental data, only well-defined systems were used, viz. suspensions of montmorillonite and illite which were made homoionic with respect to both cations and anions.

For the anions chloride was chosen, a sensitive and accurate method being available for its determination in both filtrate and suspension. Thus a material balance could be made, in which the chloride and water removed by filtration were compared with the amounts present prior to, and after filtration.

The suspensions used contained clays saturated with Na or Ca, and varying amounts of the chlorides of the cation present. The negative adsorption of chloride could be checked against the standard theory (2) in order to establish whether the specific surface area of the clays according to these experiments corresponded with expected values.

The filtration was carried out over a wide range of moisture contents at several salt concentrations. Different types of membranes were used, although most experiments

were carried out with the type that exhibited the least retention of salts.

Materials and Methods

a) Clays

The clays used were a montmorillonite from Osage, Wyoming, U.S.A. and an illitic subsoil clay from Winsum, Netherlands. One percent suspensions of the fraction $< 2\ \mu$ of these clays were first freed from carbonates by stirring with H-resin (Dowex 50) for about 20 minutes (at a p_H of about 3) and subsequently neutralized with NaOH to p_H 7. The Na-clays were then prepared by passing the suspensions through a column of Na-resin (Dowex 50) in the presence of 0.01 N NaCl (cf. ref. 3). Next the suspensions were treated with Cl-resin (Dowex 2). Part of the suspensions were then freed from excess NaCl by pressure filtration (Na-montmorillonite) or centrifugation in a Sharpless supercentrifuge (Na-illite), yielding stock suspensions containing 2–5% clay and 10^{-3} N NaCl. The other part of the suspensions was made homoionic with respect to Ca by passing it through Ca-resin (montmorillonite) or by repeated stirring with 1/2 N $CaCl_2$ (illite). After removal of the excess $CaCl_2$ by means of sedimentation/decantation and pressure filtration, stock suspensions of Ca-clays were obtained containing 2–5% clay and $1/2 \times 10^{-3}$ N $CaCl_2$. All stock suspensions contained at least 99% of the required cation. The exchange capacities of the clays were 0.93 me/g (montmorillonite) and 0.45 me/g (illite).

b) Filtration apparatus

The pressure filtration was carried out in a cell made from acrylic resin (*Röhm* and *Haas* Perspex), using nitrogen gas at about 5 atm. for compression. The amount of suspension used was about 200 ml for each run; the filtrate was collected in fractions of 3–20 ml each. Initial and final moisture content and the weight of all fractions collected were determined. The membranes tested were: "Göttingen Membranfilter No. 9", "Göttingen Cellafilter", "Göttingen Ultra-Cellafilter" in the grades "Mittel", "Fein" and "Allerfeinst", and regenerated cellulose (commercial cellophane) of 60 and 180 gram per m².

c) Chloride determination

The concentration of Cl in filtrate fractions and clay suspensions was determined by potentiometric titration, using an "absolute potential" method for the determination of the end point.

For this purpose the potential difference between a Ag–AgCl electrode (prepared according to *Brown*, 5) and a calomel electrode was measured with the following arrangement. About 5 ml of the unknown solution or suspension were weighed into a small beaker, acidified with 2 drops of concentrated HNO_3 and diluted 1:1 with 1 N NH_4NO_3. The Ag–AgCl electrode was inserted and the beaker was connected via an agar bridge, containing 1/2 N NH_4NO_3, to a second small beaker filled with 1/2 N NH_4NO_3, in which the calomel electrode was inserted. In this manner all diffusion potentials are suppressed. The sample was then titrated under continuous stirring with 0.1 or 0.01 N $AgNO_3$, added from a plunger type micro pipet (*Gilmont* micro pipet-buret) with an accuracy of 0.4 μl (1 ml pipet) or 0.04 μl (0.1 ml pipet). The potential difference between the electrodes at the equivalence point was determined before and after each set of titrations by titrating a standard NaCl solution at about the same concentration under identical conditions. The potential difference was determined with a Pye Universal Precision Potentiometer, with an accuracy of 0.1 mV in the range employed. The equivalence potential was found to be constant within 0.5 mV during a single day and varied not more than 2–3 mV between consecutive days. This method proved to be suitable also for the determination of Cl in clay suspensions, since in the presence of 1/2 N NH_4 ions the adsorption of Ag ions by the clay is negligible at the equivalence point. The absolute accuracy of the determination was about 10^{-5} me Cl in 10 ml of solution.

d) Filtration procedure

A 200 ml sample of the stock suspension was brought roughly to the desired moisture and electrolyte content by the addition of water and the appropriate chloride. The (initial) liquid content of this suspension (L_i, in grams of water per gram of clay) and the chloride content (C_{si}, in me per gram of water in the suspension) were determined. The chloride content of the equilibrium solution (C_0, in me per gram of water in solution) was determined in the clear supernatant of a small part of the sample centrifuged at 15,000 rpm.

Next the sample was weighed into the filtration apparatus and the filtrate fractions were collected, weighed and analyzed for chloride (C_f, in me per gram of water in solution). By subtracting the amount of filtrate collected (expressed per gram of clay) from L_i, the liquid content of the remaining suspension could be calculated. The relative filtrate concentration, C_f/C_0, was then plotted as a function of the average liquid content, L, belonging to each fraction.

Obviously the material balance requires that $L_i - L_c = \Sigma\, \Delta L$, in which L_c is the moisture content after compression, and $\Sigma\, \Delta L$ signifies the total water removed. With regard to chloride the relation

$$L_i C_{si} \quad L_c C_{sc} - \Sigma\, C_f \cdot \Delta L$$

should hold. The final chloride content, $L_c C_{sc}$, being very small (except at high salt levels) this implies that the chloride removed should be roughly equal to the initial chloride content. In the figures presented this may be verified by comparing the surface area under the curve of C_f/C_0 with the area of the block between the verticals drawn at

$$L = L_i \text{ and } L = (1 - C_{si}/C_0) \times L_i = L_n\,.$$

Experimental Results

In table 1 the basic data pertaining to all filtration experiments are given (indicated with numerals). The type of membrane, if different from cellophane 180 g/m², is indicated by a letter following the numeral, i. e. C = Cellafilter, M = Membranfilter, U = Ultra-Cellafilter. In addition to the filtration experiments the chloride concentration in suspension and equilibrium solution were also determined at a number of salt levels different from those of the filtration experiments. These data (indicated with letters) were used in conjunction with

Table 1

Filtration data of homoionic clay suspensions. Explanation of symbols in text

No.	Amt of susp g	Clay	L_i g/g	C_{si} me/g × 10^3	C_0 me/g × 10^3	C_0^+ me/ml	$L_i \cdot C_{si}$ me/g	γ^- me/g	L_e g/g	$L_e \cdot C_{se}$	$\Sigma\, \Delta L$ g/g	$\Sigma\, C_f \cdot \Delta L$ me/g	γ^-/C_0 g/g	$2/\sqrt{\beta C_0}$Na cm × 10
1	157	Na–M	25.1	1.83	2.56	2.78	0.0459	0.0183	0.85	0.0008	24.3	0.047	7.18	1.17
2	303	Na–M	30.0	13.32	14.85	14.8	0.400	0.046	1.08	< 0.01	27.4	0.39	3.12	0.51
2 C	49	Na–M	30.0	13.32	14.85	14.8	0.400	0.046	1.29	0.01	28.6	0.39	3.12	0.51
3 U	227	Na–M	34.1	10.18	11.34	11.3	0.347	0.040	0.51	0.01	33.1	0.36	3.49	0.58
4	275	Na–M	39.6	101.87	104.23	104	4.035	0.0935	1.07	0.056	37.9	4.01	0.91	0.19
a	—	Na–M	31.7	3.97	4.56	8.7	0.1258	0.0184					4.06	0.66
b	—	Na–M	31.6	10.05	11.16	13.7	0.3176	0.0350					3.16	0.53
c	—	Na–M	31.7	29.91	31.86	35.1	0.9481	0.0617					1.94	0.33
d	—	Na–M	31.6	102.03	107.34	105	3.224	0.1665					1.56	0.19
5	250	Na–I	10.62	0.96*)	1.12	3.5*)	0.0102*)	—	0.48	< 0.001	10.0	0.0106	—	—
6 M	144	Na–I	4.21	3.62	5.20	5.20	0.0153	0.0067	0.46	< 0.002	3.46	0.0138	1.29	0.85
7	146	Na–I	4.03	11.64	14.27	14.2	0.0470	0.0106	0.44	< 0.005	3.44	0.045	0.75	0.52
e	—	Na–I	13.20	3.51	3.64	3.64	0.1095	0.00545					1.50	1.02
f	—	Na–I	6.42	4.33	5.28	5.28	0.0278	0.00610					1.16	0.85
g	—	Na–I	8.80	1.124	1.33	3.70	0.00989	0.00179					1.35	1.01
h	—	Na–I	8.80	10.254	11.42	13.2	0.0902	0.0103					0.90	0.53
i	—	Na–I	8.79	105.69	110.6	107	0.929	0.0428					0.39	0.19
8	318	Ca–M	90.8	0.764	0.791	n. d.	0.0694	0.0025	0.44	n. d.	88.5	0.0684	—	—
9	303	Ca–I	11.17	0.938	0.957	n. d.	0.01047	0.00021	0.44	n. d.	10.6	0.0105	0.66	—

*) Values obtained by interpolation in fig. 10.

the systems filtered, in order to warrant a comparison between the negative adsorption according to experiment and theory.

The actual filtration data are presented in figs. 1–10. In order to allow a comparison with the theoretical curves presented in part I (4) of this paper the moisture-content axis has been calibrated in terms of L and of $\Gamma \cdot z^+ \sqrt{\beta\, C_0^+} \cdot V$. In the latter units Γ signifies the surface density of charge and V equals the moisture content in ml per me of colloid, such that $\Gamma \cdot V$ is equal to the moisture content in ml per cm² of clay surface, or the thickness of the liquid layer on the clay particles. As was pointed out in part I the theoretical curves were given as a function of this thickness including a correction term, δ, which is determined by the surface density of charge (cf. also ref. 2). Thus one finds:

$$(\Gamma V - \delta) \cdot S = L\,,$$

or

$$\Gamma \cdot V = (L + \delta S)/S\,. \qquad [1]$$

The specific surface, S, is found from the relation (ref. 2):

$$\frac{\gamma^-}{C_0} = \left(\frac{q}{z^+ \sqrt{\beta\, C_0^+}} - \delta\right) \cdot S \qquad [2]$$

in which γ^- = negative adsorption in me per gram of clay, q is a factor depending on the ratio of cationic and anionic valence,

$$\beta \simeq 1.06 \times 10^{15}\ \text{cm/mmole}$$

at room temperature, z^+ = valence of the dominant cation in the system and C_0^+ = concentration of the latter in mole/liter. Experimentally the negative adsorption is found from:

$$\gamma^- = L_i\,(C_0 - C_{si})\,,$$

or

$$\frac{\gamma^-}{C_0} = L_i\,(1 - C_{si}/C_0) = L_n\,. \qquad [3]$$

Accordingly the distance L_n may be used for the calibration of the axis in terms of $\Gamma \cdot z^+ \sqrt{\beta\, C_0^+} \cdot V$, since

$$L_n + \delta S = \frac{q\, S}{z^+ \sqrt{\beta\, C_0^+}} \qquad [4]$$

such that $z^+ \sqrt{\beta\, C_0^+}\, \Gamma \cdot V$ equals q for $L = L_n$. Furthermore the zero point of this axis is found at

$L = L_0 = -\delta S$. The specific surface area may be estimated with help of equation (2), and δ is roughly equal to $\frac{4}{z}$ Å for montmorillonite and $\frac{1}{z^+}$ Å for illite (cf. ref. 2). Since L_0 is usually very small in comparison to L_n little accuracy is required for this calculation. In fig. 10 a plot of γ^-/C_0 (i. e. L_n) against

$$\frac{1}{z^+ \sqrt{\beta C_0^-}}$$

is given for the Na systems; in this case q equals 2 (ref. 2).

Figs. 1–9. Composition of the pressure filtrate of homoionic clay suspensions. Numbers on solid curves refer to table 1. Broken curves refer to theoretical lines according to reference 4

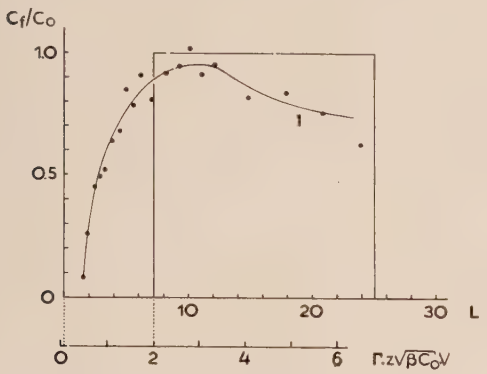


Fig. 1. Na-montmorillonite in 0.003 N NaCl

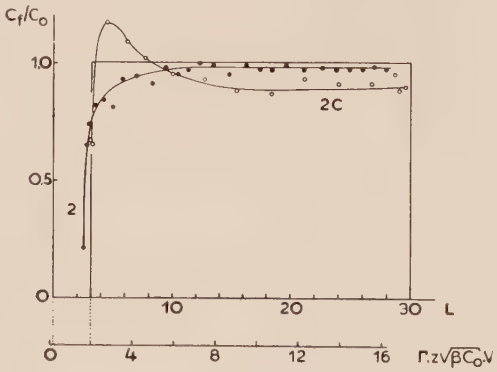


Fig. 2. Na-montmorillonite in 0.015 N NaCl

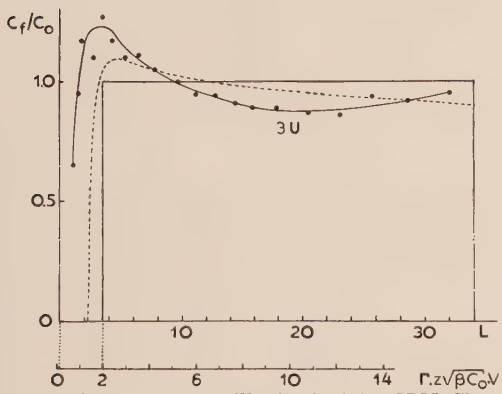


Fig. 3. Na-montmorillonite in 0.011 N NaCl

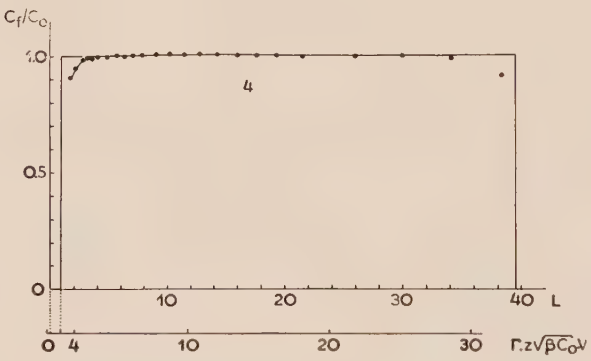


Fig. 4. Na-montmorillonite in 0.10 N NaCl

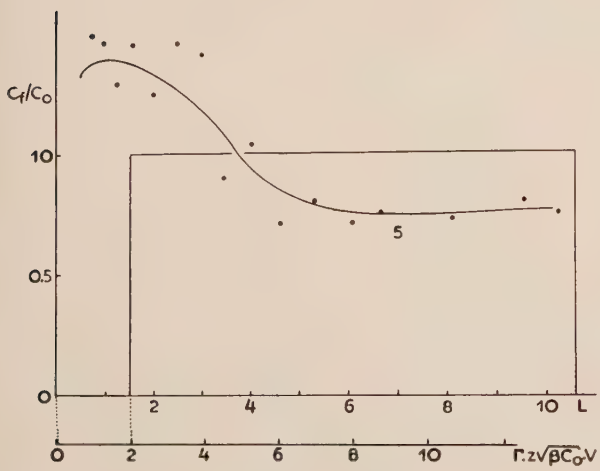


Fig. 5. Na-illite in 0.003 N Na-salt

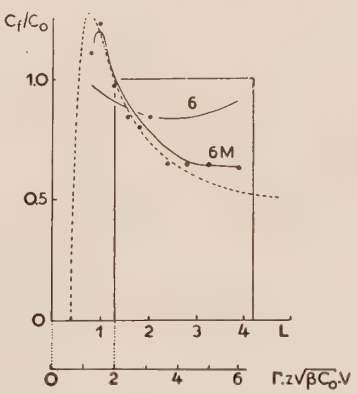


Fig. 6. Na-illite in 0.005 N NaCl

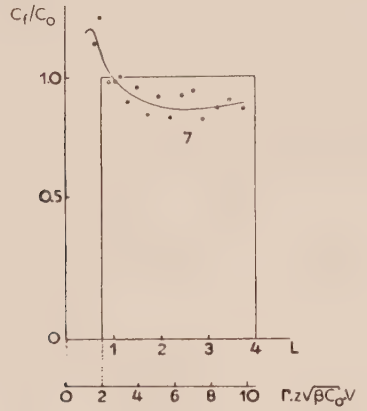


Fig. 7. Na-illite in 0.014 N NaCl

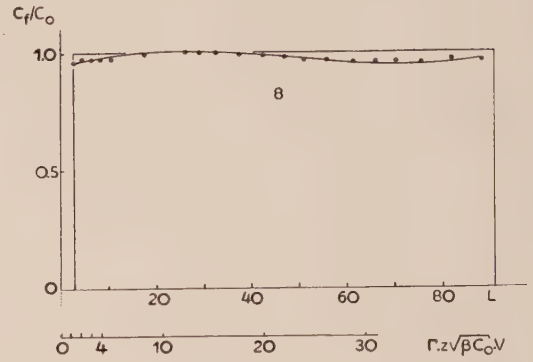


Fig. 8. Ca-montmorillonite in 0.001 N $CaCl_2$

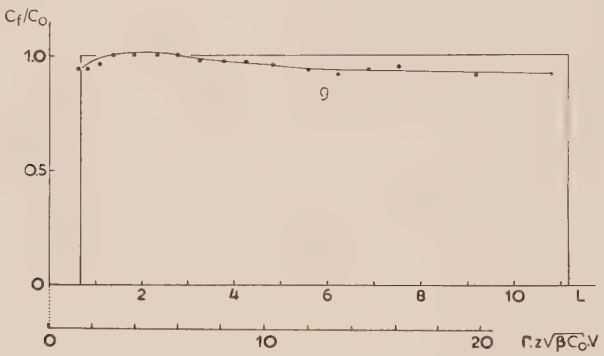


Fig. 9. Ca-illite in 0.001 N $CaCl_2$

Discussion

In all experiments at least some retention of salts was observed. Strongest retention was exhibited at low electrolyte concentrations in Na systems, which indicates that the retention is an electrochemical process. Presumably the transport of anions is hindered by the negative fields of colloidal surfaces. Although the magnitude of the effect is influenced by the type of membrane (cf. figs. 2, 3, 6, 7) it seems unlikely that the actual cause could be found in the membranes themselves. Thus the coarser membranes (*M*, *C*, *U*) show a stronger retention than the finest membrane (cellophane 180), whereas during the filtration of electrolyte solutions at comparable strength little or no effect was found. Apparently the clay particles become stuck in and on the membrane, especially in the coarsest ones. This was substantiated by the observation that the filtration rate decreased sharply in the beginning stages of filtration through the coarse membrane, whereas retention and the rate-decrease could be prevented temporarily by stirring the suspension during filtration (magnetic stirring could only be employed in the very early stages, the suspensions becoming very viscous upon loss of water). It is also evident (figs. 3, 5, 6, 7) that usually the retention increases upon prolonged filtration, because at constant retention the value of C_f/C_0 should be increasing as a result of the accumulation. This suggests that the concentration of clay (i. e. the "pore sizes" in the suspension) influences the degree of retention. In fact the retention will be determined by the relative magnitude of the interparticle distance and the thickness of the double layer formed on the particle surfaces. Thus retention will occur eventually in all filtrations, provided the moisture content is decreased far enough. In the early stages retention should be avoidable if the suspension may be stirred effectively. In this stage the membrane exerts considerable influence by collecting clay particles in its pores and on the surface, thus creating a thin "mat" which although of little consequence with regard to the average moisture content in the suspension, may be of decisive influence for the retention. Although this

was not checked experimentally, it would seem that high filtration rates should thus favor retention, the high rate being instrumental in creating a denser mat. Although the retention phenomenon could presumably be calculated on the basis of counter-electro-osmosis in the pores (cf. ref. 6), such calculations will only be possible in the later stages of filtration where it may be assumed that the particle distances become somewhat uniform due to the high repulsive forces between the particles (cf. ref. 1).

Considering the numerous fractions collected in each run the material balance of the experiments was satisfactory (cf. table 1). Nevertheless the accuracy was not high enough to allow an extrapolation of the curves to zero liquid content. Considering

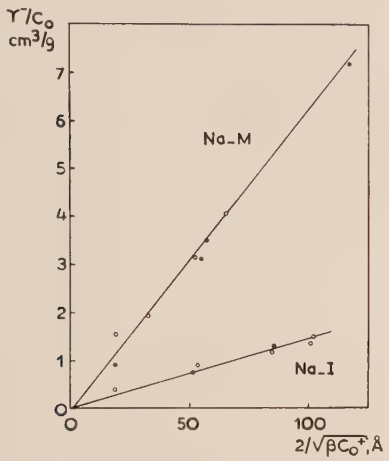


Fig. 10. The negative adsorption of chloride by suspensions of Na-clay. Solid circles correspond to numerals in table 1, open circles to the letters

also the evidence for increasing retention in the last stages of filtration, it can not be concluded with certainty from the experiments whether the filtration followed the "slow" or "fast" curves derived in part I; the very steep decrease in concentration (fig. 2) suggests that the filtrate equilibrates at least partly with the suspension. Probably the process is dominated to such a degree by the retention phenomenon that distinguishing between the two types is futile for the systems considered. Disregarding the difference between the two types it may be concluded that the curves are roughly analogous to the theoretical curves for the retention cases. For comparison the theoretical curves are given for a few typical cases (figs. 3, 6). Obviously the introduction of a retention factor which increases upon filtration could explain the observed curves. In relation to this it should be pointed out that the first points of the curves have little significance, the filtrate being diluted somewhat with moisture present in the membrane. In fig. 3 the opposite is the case, the filter being prewashed with the equilibrium solution.

The negative adsorption data shown in table 1 and figure 10 indicate that the measured values were consistent with the theory (ref. 2) and corresponded to a specific surface area of about 650 m^2/g for montmorillonite and 150 m^2/g for illite. The calculated values may be slightly low because of the fact that the equilibrium concentrations were determined in the clear supernatant of a centrifuged suspension. Especially at low electrolyte concentrations and high centrifugal force the clay particles tend to move faster than their double layer, including too many anions in the sediment. For the interpretation of the filtration curves this is of little consequence.

The negative adsorption of the Ca systems was not worked out, the few data available indicating that the specific surface of the clays was lower than for the Na clays. This observation is in line with other observations on Ca clays (7) indicating that in these clays the particles become condensed into multiple-plate units.

Practical Implications

The experiments indicate that in general the pressure filtrate is not representative for the composition of the equilibrium solution of clay-soils and clays. Retention of salts being a dominant feature of the filtration process, considerable deviations from the equilibrium composition, both in positive and negative direction, may be expected. If different cationic species are present, the ratio of these ions could deviate even stronger from the equilibrium value, depending on the relative retention of the ions.

Nevertheless a satisfactory estimate could be expected when filtering off a small amount of liquid from a suspension or paste at fairly high moisture content and salt content, especially when Ca is the dominant cation. In that case retention effects should be small, provided a suitable membrane is used. For soils at low (field) moisture content retention effects may be present from the beginning, invalidating the method when accuracy is required. Obviously, soils

containing only a very small amount of clay or other adsorbing material may very well yield filtrates that are representative for the composition of the soil solution.

Acknowledgement

The author acknowledges the assistance of Miss *D. Wolter*, who carried out the chemical analyses and performed part of the computations.

Summary

The composition of the pressure filtrate of homoionic clay suspensions was determined under various conditions. It could be shown that the filtrate composition may deviate considerably from the equilibrium solution, in accordance with theoretical expectations. The retention of electrolytes during filtration seems a dominant feature of the filtration process under the conditions studied.

Zusammenfassung

Die Zusammensetzung des Druckfiltrats homoionischer Tonsuspensionen wurde unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Es erwies sich, daß diese Zusammensetzung sehr starke Abweichungen von der Gleichgewichtslösung aufzeigen kann, dieses in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Die Zurückhaltung der Elektrolyte erscheint unter den vorliegenden Bedingungen eine dominierende Eigenschaft des Filtrationsvorganges zu sein.

References

1) *Bolt, G. H.* and *R. D. Miller*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **19**, 285 (1955).
2) *Bolt, G. H.* and *B. P. Warkentin*, Kolloid-Z. **156**, 41 (1958).
3) *Bolt, G. H.* and *M. F. Frissel*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **24**, (1960) in press.
4) *Bolt, G. H.*, Kolloid-Z. **175**, 33 (1961).
5) *Brown, A. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 646 (1934).
6) *Kemper, W. D.*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **24**, 10 (1960).
7) *Olphen, H. van*, Trans. Sixth Nat. Conf. Clays and Clay Min., 196 (1959).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften Sofia (Bulgarien)

Untersuchung dünner flüssiger Schichten auf Quecksilber

Von A. Scheludko und D. Platikanov

Mit 7 Abbildungen in 16 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 23. September 1960)

In kürzlichen Veröffentlichungen (1, 2, 3, 4, 5, 6) wurde gezeigt, daß in dünnen, flüssigen Schichten (Schaumfilmen) ein Zusatzdruck entsteht. Dieser Zusatzdruck ist ein Ausdruck der Änderung des chemischen Potentials in dünner Schicht im Vergleich zum chemischen Potential der kompakten Phase desselben Stoffes. Dieses thermodynamische Verhalten hängt damit zusammen, daß in dünner polymolekularer Schicht das Gleichgewicht der intermolekularen Wechselwirkungen sich auf bedeutend größere Entfernung auswirkt als die molekularen Abstände.

In den zitierten Arbeiten wurde eine Untersuchungsmethodik (7, 8) beschrieben. Der in Frage stehende Zusatzdruck wurde dabei aus der Dickenabnahmegeschwindigkeit des Schaumfilmes bestimmt. Dadurch wird ermöglicht, die Isothermen des zusätzlichen Druckes in einem verhältnismäßig breiten Intervall von Dicken zu erhalten, und zwar für Fälle, in denen dieser Druck negativ ausfällt. Die Kombination solcher Untersuchungen mit Untersuchungen von Gleichgewichtsfilmen, welche die Abhängigkeit des Zusatzdruckes von der Filmdicke im Bereiche der positiven Werte dieses Druckes (6) geben, erlaubt ein weitgehend klares Bild über das Verhalten dünner Schichten.

In vorliegender Arbeit wird versucht, diese Methodik auch auf flüssige Schichten auf der Oberfläche kondensierter Phasen anzuwenden.

Das Verhalten von flüssigen Filmen auf Unterlagen ist bedeutend komplizierter als das Verhalten von Schaumfilmen, weil hier die Wirkung der Unterlage hinzukommt. Wie gezeigt wird, führt die Unterlage zur Entstehung von Zusatzdrucken mit umgekehrten Vorzeichen als denjenigen, welche in dünnen Schichten ohne Nachbarphasen entstehen. Man sollte deshalb erwarten, daß der Zusatzdruck in der flüssigen Schicht auf einer Unterlage je nach der Dicke einen positiven oder negativen Wert annehmen kann, wodurch die Verwendung unserer Methodik besonders verlockend erscheint.

In diesem Sinne bilden die Untersuchungen eine Fortsetzung und Erweiterung der Arbeiten von *Derjaguin* und *Kussakoff* (9) über flüssige Gleichgewichtsschichten auf Unterlagen, durch welche die Existenz positiver Zusatzdrucke für viele Fälle bewiesen wurde.

Wir werden uns mit diesen Fragen ausführlicher bei der Besprechung der experimentellen Ergebnisse beschäftigen.

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden mit mikroskopischen Filmen aus verschiedenen Flüssigkeiten auf Quecksilber durchgeführt. Quecksilber wurde als Unterlage gewählt, weil es eine vollkommen homogene und leicht auswechselbare Oberfläche ergibt. Es erwies sich jedoch als chemisch sehr aktiv, weswegen keine quantitativen Angaben über die Isothermen des Zusatzdruckes in Flüssigkeiten, mit Ausnahme von Benzol, zu erhalten waren.

Untersuchungsmethodik

Das Untersuchungsprinzip besteht in der Bildung eines mikroskopischen runden Filmes aus der untersuchten Flüssigkeit auf einer Unterlage. Es befindet sich im Zentrum des konkaven Meniskus der Flüssigkeit. Der Film steht unter der Wirkung eines kapillaren Saugdruckes und des erwähnten Zusatzdruckes. Falls die Summe dieser Drucke positiv ist, d. h. wenn der Zusatzdruck negativ oder positiv, jedoch kleiner als der kapillare Druck ist, so wird der Film dünner werden, indem die Flüssigkeit in den Meniskus ausfließt. Die Filmdicke wird als Funktion der Zeit gemessen und aus dieser Abhängigkeit, falls das Gesetz der Dickenabnahme bekannt ist, werden die Werte des Zusatzdruckes bei verschiedenen Dicken berechnet.

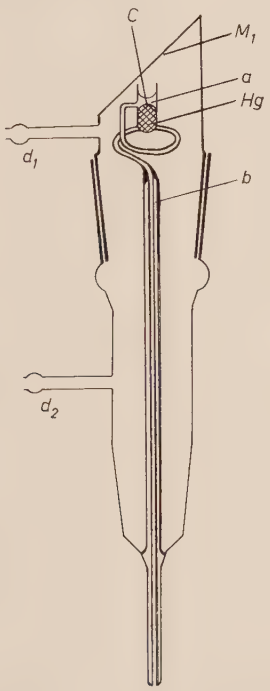


Abb. 1. Schema der Zelle zur Herstellung von mikroskopischen Schichten Flüssigkeit auf Quecksilber. *a* – untersuchte Flüssigkeit, *b* – Kapillare zum Aussaugen der Flüssigkeit, *c* – die Stelle, wo sich die mikroskopische planparallele Schicht bildet, M_1 – halbdurchlässiger Spiegel, d_1 und d_2 – Röhrchen zum Durchlüften der Zelle

a) Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Teiles der Apparatur, in welchem der mikroskopische Schaumfilm gebildet wird.

In das zentrale Glasröhrchen (⌀ 0,46 cm) wird Quecksilber Hg gebracht, so daß die Öffnung der Kapillare *b* offen bleibt. Dann werden auf das Quecksilber einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht. Diese bildet einen konkaven Meniskus *a*. Die Zelle wird durch den oberen Schliff mit dem schrägen (unter 45°) halbdurchsichtigen Spiegel M_1 (Mikroskopdeckglas, geklebt auf das Schliffrohr) geschlossen. Die Röhrchen d_1 und d_2 werden geschlossen, und man läßt den Raum in der Zelle sich mit dem Dampf der Flüssigkeit bei möglichst konstanter Temperatur des Arbeitsraumes sättigen. Mittels eines mikrometrischen,

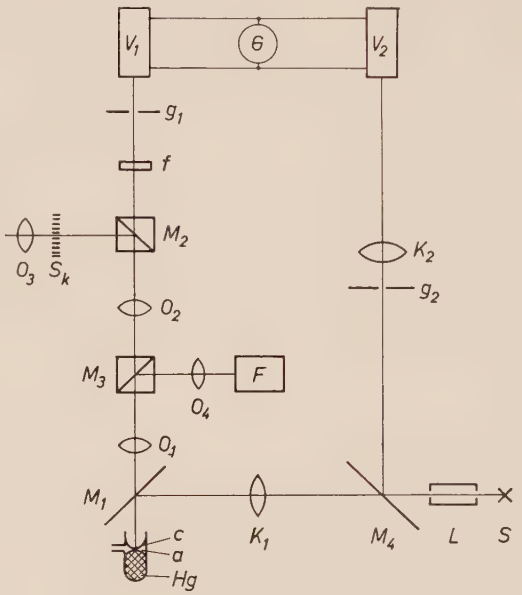


Abb. 2. Schema des optischen Teils der Apparatur. *S* – Quecksilberbogenlampe, M_1, M_2, M_3, M_4 – halbdurchlässige Spiegel, *f* – monochromatisches Absorptionsfilter, g_1 und g_2 – Blenden, V_1 und V_2 – Sekundärelektronen-Vervielfacher, *G* – Galvanometer, *F* – Photokamera

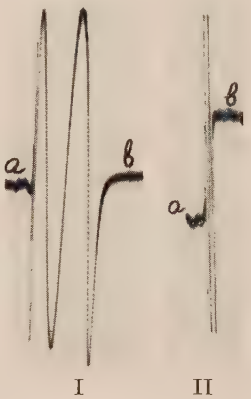
mit Quecksilber verdichteten Kolbens, welcher mit der Kapillare *b* verbunden ist, wird die Flüssigkeit aus *a* ausgesaugt, bis sich im Zentrum des Meniskus auf dem Quecksilber ein mikroskopischer runder Flüssigkeitsfilm *c* bildet. Die Röhrchen d_1 und d_2 dienen zum Durchblasen der Zelle mit Luft, womit eine intensive Verdampfung der dünnen Schicht und eine Reinigung der Quecksilberoberfläche erreicht werden kann.

b) Die Messung und die Registrierung der Filmdicke in Abhängigkeit von der Zeit geschieht interferometrisch, wie bei den Untersuchungen mit Schaumfilmen (1–8). Der Unterschied besteht nur darin, daß in diesem Falle, soweit die beiden Oberflächen der dünnen Schicht verschiedene Reflexionsvermögen aufweisen, ein starker Hintergrund entsteht. Die Kompensation des letzteren geschieht durch einen von einer gemeinsamen Lichtquelle beleuchteten Vervielfacher. Auf diese Weise werden Schwankungen des Hintergrundes vermieden, welche mit der Unbeständigkeit der Helligkeit der Bogenlichtquelle zusammenhängen. Das Schema des optischen Teils der Apparatur ist in

Abb. 2 gezeigt. Die Lichtquelle S (Höchstdruckquecksilberlampe, Gleichstromspeisung) wird durch den Kollimator L auf den halbdurchlässigen Spiegel M_4 gerichtet. Letzterer teilt den Strahl in zwei Teile: der eine trifft den kompensierenden Elektronenvervielfacher V_2, der andere über den Kondensor K_1 den halbdurchlässigen Spiegel M_1 und von da aus die dünne Flüssigkeitsschicht c. Der von den beiden Oberflächen dieser Schicht reflektierte Lichtstrahl kehrt zurück durch den halbdurchlässigen Spiegel M_1 in das Objektiv O_1 des Mikroskops. Danach wird er in zwei Teile mittels der Prisma M_3 geteilt. Der eine Teil geht über O_2 und der andere durch O_4 in die Photokamera F. Der Lichtstrahl durch O_2 wird wiederum durch die Prisma M_3 geteilt, wobei der abgelenkte Teil die Skala Sk trifft und visuell mit dem Okular O_3 beobachtet werden kann. Der andere Teil durchläuft den *Zeiss*schen Monochromator f (Absorptionsfilter) und die Blende g_1 und endet im Meßvervielfacher V_1. Die Helligkeit des von dem Film reflektierten monochromatisierten Lichtes wird nach dem Kompensationsprinzip mit dem Spiegelgalvanometer G gemessen. Der Galvanometerausschlag wird auf photoempfindlichem Papier registriert. Die Kompensation beider Photoströme (von V_1 und V_2) wird durch die Blende g_2 und die Speisespannung des Elektronenvervielfachers V_2 reguliert. Die Kompensation ist so zu wählen, daß minimale Empfindlichkeit gegen Helligkeitsschwankungen erzielt wird.

Die Einrichtung ermöglicht laufende Beobachtung des mikroskopischen Films durch das Okular O_3 und visuelle Messung seines Durchmessers auf der Skala Sk. Gleichzeitig ist es möglich, den Film mit dem Photoapparat F zu photographieren, um Größe und Form genau zu messen. Die Photometrierung geschieht auf einer kreisförmigen Fläche mit Durchmesser von ca. 10^{-3} cm, welche durch die Blende g_1 genau in der Filmmitte begrenzt ist. Die Anwendung eines empfindlichen Galvanometers FS — 1 (Zeitkonstante 0,08 sec und Empfindlichkeit $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ A pro Skalenteil) ermöglichte eine direkte Registrierung des Photostromes ohne weitere elektronische Verstärkung. Dadurch wurde ein damit verbundenes Kriechen des Nullwertes vermieden. An Stelle des Photoapparates konnte eine Kinokamera aufgestellt werden.

c) Der Momentanwert der Dicke der flüssigen Schicht auf dem Quecksilber wurde ähnlich wie bei den Schaumfilmen (1–8) aus der Kurve Photostrom-Zeit bzw. aus dem Momentanwert des Photostromes J und seinem maximalen und minimalen Wert $J_{\max}$ und $J_{\min}$ berechnet. Auf Abb. 3 I ist eine solche Photostromzeitkurve angegeben. Wie ersichtlich, sind die Werte $J_{\max}$ und $J_{\min}$ nicht ganz gleich für die verschiedenen Interferenzordnungen. Ursache dafür sind hauptsächlich die Schwankungen in der Helligkeit der Quecksilberlampe und der Umstand, daß die Photometrierung, obwohl auf einem kleinen Filmflächenteil beschränkt, doch nicht punktförmig ausgeführt wird. Die Schwankungen in der Helligkeit der Quecksilberlampe sind auf den horizontalen Teilen a und b der Kurve gut zu sehen (a entspricht dem Augenblick vor der Filmbildung und b der Gleichgewichtsdicke der Benzolschicht auf dem Quecksilber). Diese Schwankungen machen etwa 2% der Amplitude $J_{\max}$-$J_{\min}$ aus. Da die Amplituden, die den verschiedenen Interferenzordnungen entsprechen, sich mehr als 2% unterscheiden, ist es offensichtlich, daß die Amplitudendifferenzen hauptsächlich darauf zurückzuführen sind, daß die photometrierte Fläche noch immer zu groß ist. Wegen der begrenzten Empfindlichkeit des registrierenden Galvanometers war es jedoch nicht möglich, diese Fläche noch weiter zu verkleinern. Bei diesen Untersuchungen, wie auch früher bei den Schaumfilmen, wurde festgestellt, daß die mikroskopischen Filme erst bei Dicken von ca. 10^{-5} cm (letzte Interferenzwelle) vollkommen planparallel werden, vorher jedoch in der Mitte verdickt sind. Deswegen umfaßt das photometrierte Feld bei den dickeren Filmen Bereiche von nicht ganz gleichen Dicken, was natürlich zur Verminderung der registrierten Werte des $J_{\max}$ und zur entsprechenden Vergrößerung des $J_{\min}$ führt. Dies bewirkt eine Verminderung der Amplituden $J_{\max}$-$J_{\min}$, die um so größer ist, je verdickter und unregelmäßiger der Film ist.[1]) Tatsächlich ist auf Abb. 3 I zu sehen, daß mit fortschreitender Verdünnung des Filmes – wobei er immer gleichmäßiger wird – die Amplituden $J_{\max}$-$J_{\min}$ anwachsen. Die Werte von $J_{\max}$ und $J_{\min}$ der letzten und größten Interferenzwelle stehen a'so den wirklichen am nächsten und wurden aus diesem Grunde für die Berechnungen ausgenutzt.



I II

Abb. 3. Photostrom-Zeit-Kurve für eine runde Filmschicht ($R = 12 \cdot 10^{-3}$ cm) Benzol auf Quecksilber. Bewegungsgesehwindigkeit des Photopapiers 1 mm pro Sekunde. I – mit Benzoldämpfen gesättigte Atmosphäre, II – bei Durchlüften mit Luft

Die Berechnungsformel der Momentanwerte der Dicke h des Filmes ist in diesem Falle bedeutend komplizierter als die früher benutzte (1–8), weil hier das Reflexionsvermögen der beiden Oberflächen des Filmes verschieden ist und die untere Oberfläche metallisch ist. Wenn wir die Lichtabsorption im Film unberücksichtigt lassen, so gelten für unseren Fall die Formeln[2])

$$J = J_0 \left\{ 1 - \frac{(1-R)(1-G)}{(1-\sqrt{RG})^2 + 4\sqrt{RG}\sin^2\frac{\gamma}{2}} \right\},$$

$$\frac{\gamma}{2} = \frac{2\pi n_0 h}{\lambda} \cdot \frac{\delta}{2}, \quad \operatorname{tg}\delta = \frac{2 n_0 k}{n_0^2 - n^2 - k^2},$$

$$R = \left(\frac{n_0 - 1}{n_0 + 1}\right)^2, \quad G = \frac{(n-n_0)^2 + k^2}{(n+n_0)^2 + k^2}. \qquad [1]$$

Hier ist J die Helligkeit des interferierten reflektierten Strahles, J_0 die Helligkeit des fallenden Strahles (beide senkrecht zur Oberfläche), R ist das Re-

[1]) Vgl. auch (8).

[2]) Siehe z. B. *S. Methfessel*, Dünne Schichten (Halle 1953).

flexionsvermögen der oberen Oberfläche der Flüssigkeit, welche die Schicht bildet, G ist das Refraktionsvermögen der Grenze Schicht-Metallunterlage; δ ist die Phasenverschiebung bei der Refraktion, λ die Wellenlänge, n_0 ist der Refraktionskoeffizient der Schichtflüssigkeit, n und k sind die optischen Konstanten des Metalls.

Aus den Formeln [1] erhält man

$$\mathrm{Sin}\left(\frac{2\pi n_0 h}{\lambda} - \frac{\delta}{2}\right) = \sqrt{\frac{A}{1 + \frac{4\sqrt{RG}}{(1-\sqrt{RG})^2}(1-A)}},$$

$$A = \frac{J - J_{\min}}{J_{\max} - J_{\min}}. \qquad [2]$$

Der Ausdruck [2] wird zur Berechnung des Momentanwertes der Filmdicke h benutzt, indem die Konstanten n_0, n und k aus Tabellen entnommen werden. Die Wellenlänge λ wird durch das benutzte *Zeiss*sche Absorptionsfilter bestimmt.

d) Der Zusatzdruck π einer dünnen Flüssigkeitsschicht, die nicht im Gleichgewicht steht, wird im Prinzip auf dieselbe Weise berechnet, wie dies bei einer freien Flüssigkeitsschicht geschieht, d. h. aus dem Zusammenhang zwischen Schichtdicke h und Ausflußzeit t (1, 5, 6, 8).

Falls für die planparallele runde Schicht

$$\frac{d(1/h^2)}{dt} = a(P_0 - \pi) \qquad [3]$$

gilt (mit P_0 = konstanter kapillarer Druck), so ist es zur Berechnung des π notwendig, außer der Abhängigkeit $h = h(t)$ $\left(\text{erforderlich zur Ermittlung von } \frac{d(1/h^2)}{dt}\right)$ noch den Wert P_0 und den Koeffizienten a zu kennen. Für den letzteren wurde bei unseren früheren Messungen mit Schaumfilmen

$$a = \frac{4}{3\eta R^2} \qquad [4]$$

angenommen (R der Radius des runden Films, η = die Viskosität der Flüssigkeit). Obiger Ausdruck für a gilt bei der Annahme, daß die Ausflußgeschwindigkeit an beiden Oberflächen der planparallelen Schicht gleich Null ist. Letztere Bedingung, wie in (7, 10) ausführlich behandelt, wird immer verwirklicht, wenn die Filmoberfläche eine Adsorptionsschicht besitzt. In Anwesenheit einer solchen Schicht bildet sich ein stationärer Gradient der Oberflächenspannung, welcher die Ausflußgeschwindigkeit an der Oberfläche zu Null herabsetzt.

Bei Wasser und verdünnten Wasserlösungen wird dieser Zustand praktisch immer erreicht, außer bei speziell gereinigtem frischvorbereitetem bidestilliertem Wasser und bei sehr gut gewaschener Apparatur. In diesem speziellen Falle wird überhaupt kein Schaumfilm gebildet, sondern es tritt sofort ein momentaner Durchbruch des Meniskus ein, wenn sich die beiden Oberflächen beim Absaugen des Wassers aus dem hängenden doppeltkonkaven Tropfen berühren. Wie noch nicht veröffentlichte Untersuchungen mit *Exerowa* gezeigt haben, tritt beim Benzol und bei einigen anderen organischen Flüssigkeiten ein momentaner Durchbruch des Meniskus ein, sogar auch bei Zusatz von bedeutenden Mengen anderer Stoffe. Es scheint, daß in diesen Fällen entweder keine Adsorptionsschicht gebildet wird, oder diese so fest mit der unterliegenden Lösung verdünnt ist, daß sich ein stationärer Zustand an der Oberfläche, welche eine Annullierung der Ausflußgeschwindigkeit sichert, nicht einstellen kann.

Für uns ist hier wichtig, daß beim Benzol das Ausfließen an seiner freien Oberfläche nicht von einem Gegengradienten der Oberflächenspannung vermindert wird.

Die Ausflußbedingungen einer Flüssigkeitsschicht aus Benzol, die sich an einer Quecksilberunterlage befindet, werden sich also von den Bedingungen des Ausfließens einer freien Schicht aus wäßriger Lösung dadurch unterscheiden, daß die Ausflußgeschwindigkeit an der freien Oberfläche nicht gleich Null sein wird, so daß die Grenzbedingung

$$\left(\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)_{z=h} = 0$$

gelten wird (v_r die radiale Komponente der Ausflußgeschwindigkeit), wobei die z-Achse senkrecht zur Schichtoberfläche steht. Für die Grenze Benzol-Quecksilber werden wir hier wiederum annehmen, daß die Ausflußgeschwindigkeit gleich Null ist, weil die Oberflächenspannung des Quecksilbers sehr empfindlich gegen oberflächenaktive Stoffe ist, so daß ein dem Wasser analoger Fall vorliegt.

Von diesen Grenzbedingungen ausgehend erhalten wir (10) für einen runden planparallelen Film folgende Grenzbedingungen:

$$z = 0,\ v_r = 0,\ v_z = 0 \qquad [5]$$

$$z = h,\ v_z = -V = \frac{dh}{dt},\ \frac{\partial v_r}{\partial z} = 0 \qquad [6]$$

$$r = R,\ p = 0. \qquad [7]$$

Hier ist v_z die vertikale Komponente der Ausflußgeschwindigkeit, p ist der Druck.

Wir verwenden die Gleichungen

$$\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = \frac{1}{\eta}\frac{\partial p}{\partial r} \qquad [8]$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \qquad [9]$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial (r v_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \qquad [10]$$

Die Integration von [8] unter den Grenzbedingungen [5] und [6] ergibt

$$v_r = \frac{1}{\eta}\frac{dp}{dr}\left(\frac{z^2}{2} - hz\right). \qquad [11]$$

Die Integration von [10] unter der Grenzbedingung [7] ergibt

$$p = \frac{3\,\eta\,V}{4\,h^3}\,(R^2 - r^2)\,. \qquad [12]$$

Die Kraft $F = P\,\pi\,R^2$, welche auf die Schicht wirkt (10), wird somit:

$$F = \int_0^R \left(p - 2\,\eta\,\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)_{z=h} 2\,\pi\,r\,dr\,. \qquad [13]$$

In diesem Ausdruck wird p durch Gl. [12] ersetzt und

$$\left(\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)_{z=h}$$

durch v_r aus Gl. [11] in [10] ausgewertet.

Nach Integration von [13] erhalten wir

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{8\,P\,h^3}{3\,\eta\,(R^2 - 8\,h^2)}\,.$$

Hier können wir $8\,h^2$ gegen R^2 vernachlässigen, so daß

$$\frac{d(1/h^2)}{dt} = \frac{16}{3\,\eta\,R^2}\,P \qquad [14]$$

wird.

Folglich erhalten wir für den Koeffizienten von $P = P_0 - \pi$ einen Wert

$$a_0 = \frac{16}{3\,\eta\,R^2} \qquad [15]$$

viermal größer als a in [4].

Der kapillare Druck P_0 des im untersuchten Falle (Berührung von zwei umgekehrten Menisken mit verschiedenen Oberflächenspannungen) gebildeten Films wird wie folgt berechnet.

Wir nehmen an, daß der Film die Gleichgewichtsform besitzt, so daß der kapillare Druck auf beiden Seiten derselbe sein muß

$$P_0 = \frac{2\,\sigma_1}{r_1} - \frac{2\,\sigma_1}{r_1'} = \frac{2\,\sigma_2}{r_2} - \frac{2\,\sigma_2}{r_2'}\,, \qquad [16]$$

(σ_1 und σ_2 die beiden Oberflächenspannungen, r_1 und r_2 die Radien der Krümmung der nicht deformierten Menisken, und r_1' und r_2' die Radien der beiden Filmoberflächen.) Der Filmradius R ist sehr klein im Vergleich zu r_1 und r_2, wodurch die Deformation der Menisken bei der Filmbildung unberücksichtigt bleiben kann. Man kann daher annehmen, daß r_1 und r_2 konstant sind. Diese Bedingung erlaubt es, die Vergrößerung der Oberfläche bei der Filmbildung mit

$$\frac{\pi R^4}{4\,(r_1')^2} \text{ und } \frac{\pi R^4}{4\,(r_2')^2}$$

für beide Oberflächen auszudrücken. Daraus erhält man für die Vergrößerung der Oberflächenenergie

$$\Delta U = \frac{\pi\,R^4}{4}\left[\frac{\sigma_1}{(r_1')^2} + \frac{\sigma_2}{(r_2')^2}\right]. \qquad [17]$$

Für die Gleichgewichtsform gilt die Bedingung

$$\delta(\Delta U) = 0 \qquad [18]$$

und die aus [16] erhaltene zusätzliche Bedingung

$$\delta\left(\frac{1/r_2 - 1/r_2'}{1/r_1 - 1/r_1'}\right) = 0\,, \qquad [19]$$

weil σ_1 und σ_2 konstant sind. Die Bedingungen [18] und [19] ergeben

$$r_1' = -r_2'\,,\quad \frac{r_1}{r_1'} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2\,r_1/r_2}{\sigma_1 + \sigma_2}\,. \qquad [20]$$

Für genügend dünne Filme bedeutet dies, daß seine beiden Oberflächen parallel sind und der ganze Film nach der Grenzfläche mit kleinerem σ bzw. größerem r konvex ist. Für P_0 erhalten wir aus den Bedingungen [16] und [20]

$$P_0 = \frac{2\,\sigma_1}{r_1}\,\frac{1 + r_1/r_2}{1 + \sigma_1/\sigma_2} = \frac{2\,\sigma_2}{r_2}\,\frac{1 + r_2/r_1}{1 + \sigma_2/\sigma_1}\,. \qquad [21]$$

Zu derselben Formel kommen auch *Derjaguin* und *Titiewskaja* (11). Bei ihnen fehlt jedoch der Beweis durch Variation der Oberflächenenergie. Die Formel[21] ergibt für den einfachsten Fall eines Schaumfilms, gebildet aus einer Flüssigkeit, welche die Wände des zylindrischen Röhrchens mit Radius r ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ und $r_1 = r_2 = r$) vollkommen benetzt,

$$P_0 = \frac{2\,\sigma}{r}\,.$$

Diese Formel haben wir bei der Untersuchung von Schaumfilmen benutzt. Falls die beiden Menisken verschiedene Radien haben, wie z. B. bei der Bildung eines Films durch Berührung von zwei verschieden großen Bläschen (11), so gilt

$$P_0 = \frac{\sigma}{r_1}\left(1 + \frac{r_1}{r_2}\right).$$

Die Werte von P_0 liegen also zwischen $\frac{2\,\sigma}{r}$ (bei $r_1 = r_2 = r$) und $\frac{\sigma}{r_1}$ (wenn $r_1 \ll r_2$). In dem von uns untersuchten Falle benetzt das Benzol praktisch vollkommen das zylindrische Glasröhrchen, während das Quecksilber vollkommen unbenetzt bleibt, so daß $r_1 = r_2 = r$ ist. Folglich

$$P_0 = \frac{4\,\sigma_1}{r}\,\frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}\,. \qquad [22]$$

Hier wird es also je nach dem Verhältnis zwischen σ_1 und σ_2 P_0-Werte zwischen $\frac{4\,\sigma_1}{r}$ und $\frac{2\,\sigma_1}{r}$ geben. In unserem Falle ist die Grenzflächenspannung σ_2 Benzol-Quecksilber etwa 10mal größer als die Oberflächenspannung σ_1 des Benzols, so daß für P_0 der Wert

$$P_0 = \frac{4\,\sigma_1}{r} \qquad [22']$$

angenommen werden kann. Eine weitere Präzisierung von P_0 ist vorläufig kaum zweckmäßig, weil wir den Einfluß des Gewichtes und den Umstand, daß sich die Menisken doch bei der Filmbildung deformieren, nicht berücksichtigen. Gl. [22'] gibt

P_0 mit einer Genauigkeit von ca. 10%, was vollkommen genügt, da die Werte von π nicht genauer berechnet werden können und P_0 in dem größeren Teil des gemessenen Dickenbereiches klein im Vergleich zu π ist.

Versuchsergebnisse

Mit der beschriebenen Apparatur wurden mikroskopische Filme aus Äthylalkohol, Propylalkohol, Glyzerin, Anilin, Xylol, Toluol, Benzol und Wasserlösung von KNO_3 (0,1 Mol/l) auf Quecksilber beobachtet. Nach ihrer Bildung werden die Filme monoton mit einer sich vermindernden Geschwindigkeit dünner. Bei Dicken von ca. 10^{-5} cm werden die zunächst in der Mitte dickeren Filme ganz planparallel ähnlich wie bei den Schaumfilmen. In allen Fällen, außer bei den Wasserlösungen, erreichen die Filme zuletzt eine konstante Dicke, indem sie Gleichgewichtsschichten bildeten. Bei Schichten aus Wasserlösung von KNO_3 (letzteres wurde zugefügt, um den eventuellen elektrostatischen Zusatzdruck zu dämpfen) werden bei bestimmten Dicken plötzlich runde Löcher im Film gebildet, welche weiter wachsen und zusammenfließen. Die Bildung dieser Löcher ist höchst interessant, weil sie eigentlich den elementaren Flotationsakt darstellt. Im Zusammenhang mit dieser Erscheinung, die Gegenstand einer speziellen Untersuchung sein wird, wurde folgendes beobachtet: Die sich bildenden Löcher wachsen mit ganz verschiedener Geschwindigkeit. Bei besonders reinen Bedingungen wachsen sie fast augenblicklich aus. Beim längeren Stehen der Lösungen in der Zelle läßt jedoch ihre Wachstumsgeschwindigkeit nach. In manchen Fällen werden sogar stabile Löcher mit Durchmesser von ca. 10^{-3}–10^{-2} cm gebildet, welche längere Zeit unverändert bleiben. Der Durchmesser dieser stabilen Löcher ändert sich nicht bei energischen und schnellen Änderungen des Filmradius, welche durch Drehen des mikrometrischen Kolbens erzielt werden. Es ist noch zu bemerken, daß, falls auf der Quecksilberoberfläche zufällig eine mikroskopische Luftblase vorhanden war, die Filme augenblicklich platzten, wobei scheinbar das Loch sich auf der Blase bildete. Auf Abb. 4 ist eine Serie von Aufnahmen gezeigt, welche beim Photographieren des Bildungsvorganges der Löcher erhalten wurde.

Die Untersuchungen von nichtwässerigen Flüssigkeiten hatten die Aufgabe, die Kurven $h = h\,(t)$ aufzunehmen, um daraus die Isothermen $\pi = \pi\,(h)$ zu finden. Leider war in der Mehrheit der Fälle, außer beim Benzol, der Wert des Photostromes, welcher der Gleichgewichtsendstärke entsprach, nicht zeitkonstant und nicht gut reproduzierbar.

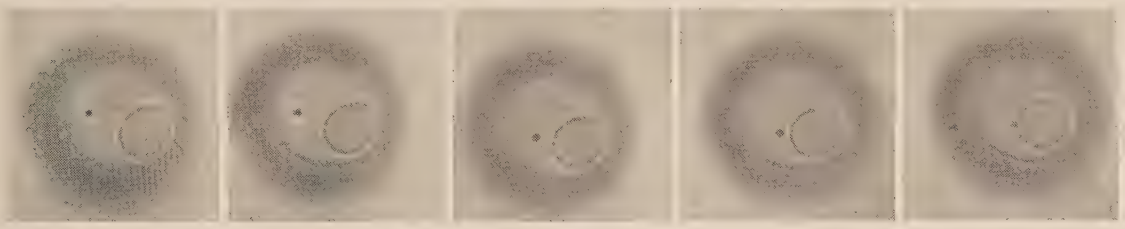


Abb. 4. Einige Aufnahmen, welche den Bildungsprozeß eines zweiten Lochs und sein Zusammenfließen mit dem ersten Loch in dünnen Filmen aus Wasserlösung auf Quecksilber zeigen

Es scheint, daß sich auf der Quecksilberoberfläche langsamer oder schneller eine Schicht aus irgendwelchen neuen Stoffen bildet. In manchen Fällen waren die chemischen Prozesse so scharf ausgeprägt, daß eine Änderung in der Farbe der Quecksilberoberfläche beobachtet wurde. Dadurch veränderte sich das Reflexionsvermögen der Oberfläche Flüssigkeit–Quecksilber, weswegen es nicht möglich war, die Schichtdicke zu berechnen. Außer diesen Schwierigkeiten waren in manchen Fällen, z. B. bei den wässerigen Lösungen, die Amplituden J_{max}–J_{min} zu klein für die Empfindlichkeit unseres Photometers.

Dies alles zwang uns, vorläufig nur den Fall Benzol/Quecksilber näher zu studieren.

Die Kurven Intensität des reflektierten Lichtes/Zeit für die Benzolschichten auf Quecksilber wurden mit guter Reproduzierbarkeit erhalten.

Wegen der bedeutenden Flüchtigkeit des Benzols war es notwendig, längere Zeit (bis zwei und mehr Stunden) auf die Sättigung zu warten. Die Einstellung der Sättigung wurde dadurch festgestellt, daß die Dickenabnahmegeschwindigkeit, welche unmittelbar nach der Füllung der Zelle wegen der Verdampfung bedeutend höher war (Abb. 3 II), allmählich sank und einen konstanten Wert erhielt (Abb. 3 I).

Um zu kontrollieren, wie weit das Reflexionsvermögen der Quecksilberoberfläche unter dem Benzol dem theoretisch berechneten G-Wertes (Formel [1]) entsprach, d. h. wie weit die Quecksilberoberfläche unverändert blieb, wurde folgendermaßen vorgegangen. Nach Aufnahme der Intensität/Zeit-Kurven in gesättigter Atmosphäre wurde das obere Röhrchen d_1 der Zelle

mit einer Saugpumpe verbunden und das Röhrchen d_2 geöffnet. Bei diesen Bedingungen verdampft die Benzolschicht intensiv und die Intensität nähert sich dem Werte, welcher bei unveränderter Zentrierung des ganzen optischen Meßsystems der Nulldicke entspricht. Die so berechneten Werte von G (Gl. [1]) für $h \to 0$ waren dem aus den optischen Konstanten berechneten theoretischen Wert sehr nahe. Es wurde geprüft, ob die sich nach Abklingen des Vorganges (in gesättigter Atmosphäre) bildenden dünnsten Benzolschichten Gleichgewichtsschichten sind. Zu diesem Zweck wurde der Durchmesser des mikroskopischen Filmes bzw. P_0 variiert. Die Helligkeitswerte des reflektierten Lichtes änderten sich dabei reversibel, unabhängig von der Änderungsrichtung, was den Gleichgewichtscharakter dieser Endschichten einwandfrei beweist. Alles bisher Gesagte läßt uns mit Sicherheit annehmen, daß die erhaltenen Intensität/Zeit-Kurven in jeder Beziehung korrekt sind und als Grundlage zur Berechnung der Kurven $h = h\,(t)$ dienen können.

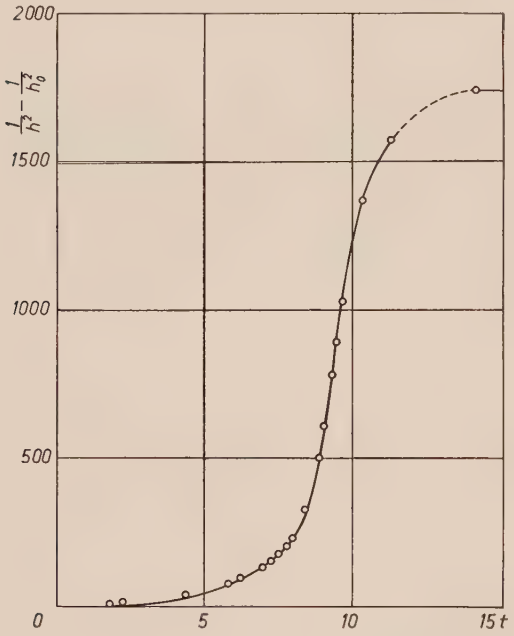


Abb. 5. Abhängigkeit der Dicke der Benzolschicht auf Quecksilber, berechnet aus der Photostrom-Zeit-Kurve in Koordinaten $1/h^2 - 1/h_0^2$ und $t - t_0$ bei $h_0 = 1960$ Å

Auf Abb. 5 ist eine $h = h(t)$-Kurve (in Koordinaten $1/h^2 - 1/h_0^2/t - t_0$) angegeben, welche aus der Intensität/Zeit-Kurve nach Gl. [2] erhalten wurde mit $n_0 = 1{,}5235$, $\lambda = 4358{,}3$ Å, $n = 0{,}878$, $k = 3{,}36$ (die letzten zwei Konstanten wurden aus (12) entnommen) und $h_0 = 1960$ Å. Aus dieser Kurve wurden mittels graphischer Differenzierung mittels eines Spiegelprismas die Werte von $\frac{d(1/h^2)}{dt} = f(h)$ erhalten. Die Werte von π wurden für $a = a_0 = \frac{16}{3\,\eta\,R^2}$ (Gl.[15]) berechnet, indem der Filmradius $R = 1{,}16 \cdot 10^{-2}$ genau aus der photographischen Aufnahme des Filmes vermessen wurde, und für die Konstanten folgende Werte eingesetzt: $\eta = 0{,}673 \cdot 10^{-2}$, $P_0 = \frac{4\sigma}{r}$ ($\sigma = 29$ dyn/cm, $r = 0{,}23$ cm). Die auf diese Weise erhaltenen Werte von $\pi = \pi\,(h)$ sind in Abb. 6 angegeben. Die Gleichgewichtsdicken, welche $\pi = P_0$ entsprechen, waren mit einer Genauigkeit von ca. $\pm$ 30 Å reproduzierbar, die Darstellung der Abhängigkeit $\pi = \pi\,(h)$ durch eine analytische Formel wegen der großen Steilheit der Kurve ist in diesem Bereiche unmöglich. Die Lage des Minimums ($h_{\min} = 320$ Å) war besser reproduzierbar.

Diskussion

Wir werden hier nur die Messungen mit Benzol näher besprechen, da die qualitativen Beobachtungen über das Verhalten anderer Flüssigkeiten der weiteren Präzisierung bedürfen.

Die Isotherme des Zusatzdruckes der dünnen Benzolschicht auf Quecksilber wird hauptsächlich dadurch charakterisiert, daß der Zusatzdruck bis zu einer Dicke von ca. 240 Å negativ ist, während er unterhalb

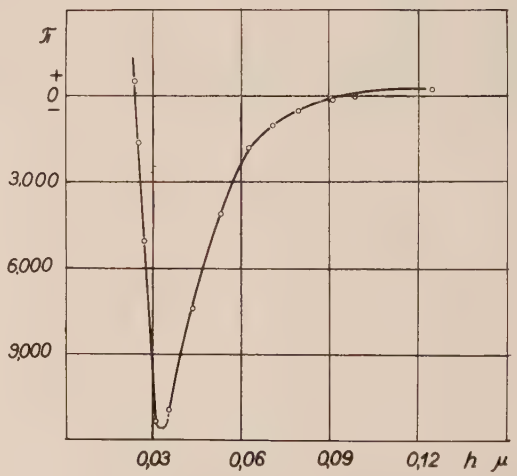


Abb. 6. Isotherme des Zusatzdrucks für eine Benzolschicht auf Quecksilber, berechnet aus Abb. 5

240 Å positiv wird. Die beschriebene Methodik ermöglicht also den Beweis der Existenz eines Gebietes von negativen Zusatzdrucken und die Untersuchung desselben, was mit den bisher benutzten Methoden (9) unmöglich war. Das Bestehen eines solchen Unstabilitätsgebietes bei flüssigen polymolekularen Schichten auf Unterlagen ist von *Frumkin* (13) sowie auch von der neuesten makroskopischen Theorie des Zusatzdruckes in solchen Schichten von *Dzialoschinski, Lifschitz* und *Pitaevski* (14) vorausgesagt worden. Bestimmte Beobachtungen von *Frumkin* (15) über die Bildung flüssiger Linsen im Gleichgewicht mit poly-

molekularer Schicht weisen ebenfalls auf das Vorhandensein eines solchen Unstabilitätsgebietes hin.

Wir haben bereits in der Einleitung dieser Arbeit bemerkt, daß bei Fehlen einer elektrostatischen (stets positiven) Komponente des Zusatzdruckes, wie im Falle der Benzolschicht, der Zusatzdruck als Ergebnis zweier Arten von zwischenmolekularen Wechselwirkungen betrachtet werden kann: Die Wechselwirkung zwischen den Benzolmolekeln in der Schicht führt zum Entstehen eines negativen Zusatzdruckes, entsprechend dem allgemeinen Falle eines freien flüssigen Films (6). Andererseits führt die Wechselwirkung mit der Unterlage zu positivem Zusatzdruck, indem sie teilweise den ersten Effekt kompensiert. Wir würden eine vollständige Kompensation erhalten, wenn die Wechselwirkung mit der Unterlage die gleiche wäre wie die Wechselwirkung mit der eigenen ausgedehnten Phase, in welchem Falle offensichtlich der Zusatzdruck verschwinden muß. Da diese zwei gegenläufigen Effekte in verschiedener Weise von der Schichtdicke abhängen können, sind folgende Fälle möglich:

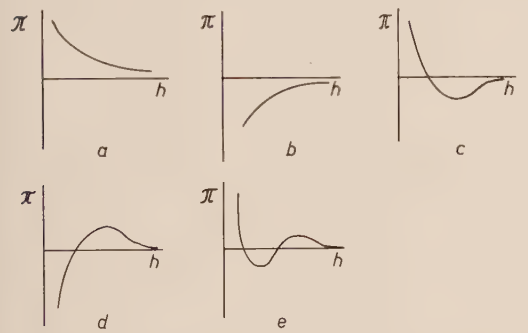


Abb. 7. Verschiedene Isothermentypen des Zusatzdrucks für eine flüssige Schicht auf Unterlage

1. Es überwiegt die Wirkung der Unterlage – der Zusatzdruck wächst monoton mit der Verdünnung der Schicht (Abb. 7a). Oder aber es überwiegt der negative Zusatzdruck und π wächst monoton, indem er negativ bleibt (Abb. 7b). Im letzteren Falle haben wir ein Verhalten ähnlich dem Verhalten des freien Schaumfilms, jedoch nach einem weniger steilen Gesetz $\pi = \pi(h)$.

2. Die beiden Komponenten sind verschieden wirksam bei verschiedenen Dicken – das Zeichen von π ändert sich nach Erreichen eines bestimmten Wertes von h (Abb. 7c und d).

3. Die überwiegenden Wirkungen beider Effekte folgen aufeinander (Abb. 7e).

Alle diese Betrachtungen beziehen sich auf „genügend" dicke Schichten, für welche der Begriff Zusatzdruck einen physikalischen Sinn hat. Die Betrachtungen umfassen also nicht den Fall einer monomolekularen Schicht.

Die Genauigkeit, mit welcher π berechnet wird, gibt keine Möglichkeit, einzig auf Grund experimenteller Daten mit Sicherheit zu schließen, ob die von uns erhaltene Kurve $\pi = \pi(h)$ für Benzol auf Quecksilber (Abb. 6) dem Falle c oder e aus Abb. 7 entspricht, d. h. ob bei größeren Dicken π positiv oder negativ ist. Die makroskopische Theorie von *Dzialoschinski*, *Lifschitz* und *Pitaevski* (14) verlangt den Fall Abb. 7c. Diese Theorie kann leider z. Z. noch nicht zur vollständigen Berechnung der Isothermen $\pi = \pi(h)$ benutzt werden, da die in ihr auftretenden optischen Größen unbekannt sind. Berücksichtigt man jedoch den Umstand, daß es sich in unserem Falle um eine Metallunterlage handelt, gelangt man zu folgenden Schlußfolgerungen.

Laut der oben erwähnten Theorie wird die Kraft F, welche auf ein cm² Schicht wirkt und welche gleich $-\pi$ ist, für den Fall einer dicken Schicht durch den Ausdruck

$$F = \frac{\hbar}{32\pi^2 h^4 \sqrt{\varepsilon_{30}}} \int_0^\infty \int_1^\infty \frac{x^2}{p^2} \left\{ \left[\frac{(S_{10}+p)(S_{20}+p)}{(S_{10}-p)(S_{20}-p)} e^x - 1 \right]^{-1} + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\left(S_{10} + p\frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_{30}}\right)\left(S_{20} + p\frac{\varepsilon_{20}}{\varepsilon_{30}}\right)}{\left(S_{10} - p\frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_{30}}\right)\left(S_{20} - p\frac{\varepsilon_{20}}{\varepsilon_{30}}\right)} e^x - 1 \right]^{-1} \right\} dp\,dx\,, \quad [23]$$

$$S_{10} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_{30}} - 1 + p^2}\,, \quad S_{20} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{20}}{\varepsilon_{30}} - 1 + p^2}$$

gegeben. Für den Fall einer dünnen Schicht gilt dagegen

$$F = \frac{\hbar}{8\pi^2 h^3} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} d\xi\,. \quad [24]$$

Die Bezeichnungen sind dieselben wie in (14), Index 1 bezieht sich auf Dampf, Index 2 auf Quecksilber und Index 3 auf Benzol.

Berücksichtigen wir, daß die elektrostatischen Werte der Dielektrizitätskonstante des Dampfes (Index 1) und des Quecksilbers (Index 2) $\varepsilon_{10} = 1$ bzw. $\varepsilon_{20} = \infty$ sind, und daß $0 < x < \infty$ und $1 < p < \infty$, so ergibt sich nach Gl. [23], daß F negativ sein muß, D. h. bei dicken Schichten ist π *positiv*. Andererseits ist in Gl. [24] $\varepsilon_1 = 1$; $1 < \varepsilon_2 < \infty$, während $1 < \varepsilon_3 < \varepsilon_{30}$ (Index 3-Benzol). Der elektrostatische Wert der Dielektrizitätskonstante des Benzols ist $\varepsilon_{30} = 2{,}32$. Während $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$ stets negativ ist, bleibt

offensichtlich $\varepsilon_2 - \varepsilon_3$ immer positiv. Dies bedeutet, daß F für dünne Schichten ebenfalls negativ, d. h. π positiv sein muß.

Die Gegenüberstellung mit den experimentellen Daten zeigt, daß das ganze π-Gebiet, welches experimentell untersucht wurde, dem Übergang zwischen den theoretischen Grenzfällen für dicke und dünne Schichten entspricht. Der Umstand aber, daß es sich gerade um den Fall *e* aus der Abb. 7 handelt, zeigt außerdem, daß auch bei den größeren Dicken, für welche sich ein meßbarer Zusatzdruck π findet, letzterer wesentlich durch die Wechselwirkung mit der Unterlage beeinflußt wird, so daß keine Daten für die *van der Waals*sche Konstante des Benzols erhalten werden können. Andererseits deutet der Umstand, daß die π-Werte in dem größeren Teil der Isotherme negativ sind, darauf hin, daß der Effekt der Wechselwirkung Benzol–Benzol, welche eben für die negativen Werte von π verantwortlich ist, wesentlich mitwirkt. Dies bestätigt die modernen Ansichten über die Eigenschaften von polymolekularen Schichten auf Unterlagen: Die Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen (Flüssigkeitsschicht–Unterlage) allein genügt nicht, die beschriebenen Eigenschaften dieses Systems zu erklären, wie es seinerzeit *Polany* versucht hat. Die thermodynamischen Veränderungen, die mit der Tatsache zusammenhängen, daß die Flüssigkeitsschicht sehr dünn ist, sind einzubeziehen.

Zusammenfassung

Die Untersuchungsmethode für mikroskopische Schaumfilme wird zur Erforschung der Eigenschaften flüssiger Schichten auf Unterlagen angewandt. Die Theorie dieser Methode wird in Bezug auf das Verdünnungsregime solcher Schichten erweitert. Es werden Beobachtungen über Schichten verschiedener Flüssigkeiten auf Quecksilber durchgeführt. Es wird die Erscheinung des spontanen Durchbruchs der Schicht bei wässeriger Lösung von KNO_3 beschrieben. Es werden mit Benzol quantitative Forschungen gemacht und die Isotherme des zusätzlichen Drucks für ein breites Intervall der Dicken erhalten. Es wurde gezeigt, daß in diesem Falle der zusätzliche Druck bei großen Dicken (> 1000 Å) positiv ist. Bei Verminderung der Dicke wird der zusätzliche Druck beträchtlich negativ (die größten negativen Werte liegen bei einer Dicke von 320 Å) und endlich wieder positiv bei einer Dicke von ca. 240 Å, wobei sich eine Gleichgewichtsschicht von Benzol auf Quecksilber bildet.

Schrifttum

1) *Scheludko*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **123**, 1074 (1958).
2) *Scheludko* und *Exerowa*, Kolloid-Z. **165**, 148 (1959).
3) *Scheludko* und *Exerowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, **127**, 149 (1959).
4) *Scheludko* und *Exerowa*, Ber. Chem. Inst. Bulg. Akad. Wiss. **7**, 116 (1959).
5) *Scheludko* und *Exerowa*, Ber. Chem. Inst. Bulg. Akad. Wiss. **7**, 105 (1959).
6) *Scheludko* und *Exerowa*, Kolloid-Z. **168**, 24 (1960).
7) *Scheludko*, Kolloid-Z. **155**, 39 (1957).
8) *Scheludko* und *Exerowa*, Ber. Chem. Inst. Bulg. Akad. Wiss. **7**, 123 (1959).
9) *Derjaguin* und *Kussakoff*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Serie Chemie **5**, 1119 (1937).
10) *Scheludko, Dessimiroff* und *Nikoloff*, Jahrbuch der Sofioter Universität **42/2**, 129 (1954/55).
11) *Derjaguin* und *Titiewskaja*, Kolloid-J. (UdSSR) **15**, 416 (1953).
12) *Lange*, Z. Physik **94**, 650 (1935).
13) *Frumkin*, J. physik. Chem. (UdSSR) **12**, 337 (1938).
14) *Dzialoschinski, Lifschitz* und *Pitaevski*, J. exper. theoret. Physik (UdSSR) **37**, 229 (1959).
15) *Frumkin, Gorodetzkaia*, J. physik. Chem. (UdSSR) **12**, 511 (1938).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 5.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Bemerkungen zum dielektrischen Relaxationsverhalten an γ-Aluminiumoxid adsorbierter Wassermolekeln

Von G. Ebert (Frankfurt/M.))*

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Februar 1961)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung haben wir das dielektrische Verhalten an γ-Al_2O_3 sorbierter Wassermolekeln ausführlicher beschrieben und eine Deutung der Meßergebnisse versucht (1). So wurden u. a. die bereits im Hochfrequenzbereich (100 kHz, 1 MHz, 7 MHz) beobachteten Relaxationserscheinungen auf die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Kreisfrequenz ω mit der Platzwechselfrequenz $1/\tau$ der adsorbierten Molekeln zurückgeführt. Analog der

*) Anschrift: Dr. *G. Ebert*, Frankfurt (M)-Höchst, Paulistr. 23.

*Debye*schen Relaxation soll für das Maximum ε''_{max} des Imaginärteils ε'' der komplexen DK $\hat{\varepsilon}$ die Beziehung

$$\omega = 1/\tau \qquad [1]$$

gelten.

Wenn dies zutrifft, muß man beim Auftragen von ε'' gegen ε' bei verschiedenen Platzwechselfrequenzen $1/\tau$ unter Konstanthaltung von ω wie bei dem üblichen *Cole-Cole*-Diagramm (2, 3) einen Kreisbogen erhalten. Wegen der mit Sicherheit vorhandenen Verteilung von $1/\tau$ sollte der Mittelpunkt dieser Kreisbögen unterhalb der Abszisse liegen. Ferner muß sich aus dieser Darstellung der numerische Wert von $1/\tau$ für ε''_{max} und somit ein direkter zahlenmäßiger Beweis für die Gültigkeit der Beziehung [1] im vorliegenden Fall ergeben.

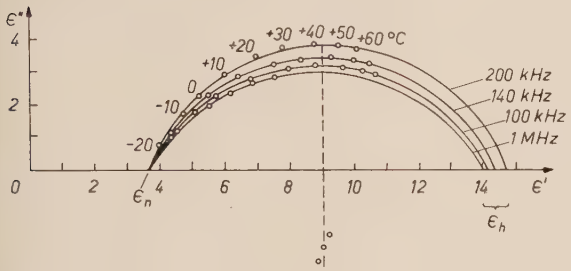


Abb. 1. $\varepsilon''/\varepsilon'$-Diagramm des Systems γ-Al_2O_3/H_2O. Wasserzugabe: 40,7 mg H_2O/g Al_2O_3. Die den Meßpunkten zugehörigen Temperaturen haben auf allen Kreisbögen dieselbe Reihenfolge wie auf dem oberen angegeben, wenn man von rechts mit +60° C beginnt.

Zu diesem Zweck wurde die Temperaturabhängigkeit von ε' und von ε'' im Bereich von +60 bis —60° C sowie deren Frequenzabhängigkeit zwischen 100 kHz und 10 MHz bei Wasserzugaben bis zu 40,7 mg H_2O/g Al_2O_3 näher untersucht. Wir verwendeten hierzu ein Multi-DK-Meter der Fa. WTW, Weilheim/Obb. Die Meßmethodik war im wesentlichen dieselbe wie in (1) beschrieben.

Wie Abb. 1 zeigt, erhält man im $\varepsilon''/\varepsilon'$-Diagramm – wie vermutet – Kreisbögen, deren Mittelpunkt unterhalb der Abszisse liegen. Statt der Platzwechselfrequenzen sind die entsprechenden Meßtemperaturen angegeben. Über die Temperaturabhängigkeit von τ siehe (1, 4, 5). Wie man aus der Abbildung ersieht, entspricht der linke Schnittpunkt der Kreisbögen mit der Abszisse – ε_n – dem ε_∞ bei DK-Messungen in Abhängigkeit von ω. Bei der ε_n entsprechenden niedrigen Temperatur sollten demnach die adsorbierten Dipolmolekeln nicht mehr durch ihre Orientierung im Feld zur Polarisation des Systems beitragen können. Allerdings muß erwähnt werden, daß ε_n ebenso wie ε_h durch Extrapolation ermittelt worden ist. In Abhängigkeit von der Wasserbeladung und von ω treten nämlich unterhalb —30 bis —40° C Abweichungen von der Kreisbogenform auf. Wie bereits in (1) berichtet, macht sich in diesem Temperaturbereich infolge anderer hier nicht zur Diskussion stehender Vorgänge ein zweites stark von Wasserbeladung und Frequenz abhängiges Verlustmaximum bemerkbar. Dies ändert aber grundsätzlich nichts an der Gültigkeit der Beziehung [1] im weitaus größten Teil des untersuchten Temperatur- und Frequenzgebietes. Der rechte Schnittpunkt – ε_h – ist im Gegensatz zu ε_n anscheinend frequenzabhängig. In Wirklichkeit ist es aber so, daß sich mit ω auch die Temperatur T, bei der ε_h erreicht wird, ändert, so daß demzufolge ε_h eine völlig natürliche Temperaturabhängigkeit aufweist. In entsprechender Weise ist der unterschiedliche Abstand der Kreismittelpunkte von der Abszisse zu erklären. Anscheinend entspricht dies einer Abhängigkeit der Verteilung der Platzwechselfrequenzen $1/\tau$ von ω. Nach Beziehung [1] muß aber bei einer Änderung von ω auch $1/\tau$ und damit T geändert werden, um ε''_{max} zu erhalten. Mit T wird sich jedoch auch die Verteilung der $1/\tau$-Werte ändern, so daß sich für diese Erscheinung ebenfalls eine plausible Erklärung ergibt.

Vor allem aber ist es nicht unwesentlich, daß durch diese neueren Messungen die Gültigkeit der Beziehung [1] für das Maximum von ε'' im Fall adsorbierterDipolmolekeln innerhalb einer Fehlergrenze von ± 15% experimentell nachgewiesen werden konnte. So ergibt sich z. B. bei der Wasserbeladung 40,7 mg H_2O/g Al_2O_3 für ε''_{max}:

f	ω	$1/\tau$	t
100 kHz	$6{,}28 \cdot 10^5$ sec^{-1}	$5{,}9 \cdot 10^5$ sec^{-1}	+31° C
140 kHz	$8{,}80 \cdot 10^5$ sec^{-1}	$10{,}0 \cdot 10^5$ sec^{-1}	+39° C
200 kHz	$12{,}7 \cdot 10^5$ sec^{-1}	$11{,}9 \cdot 10^5$ sec^{-1}	+43° C
400 kHz	$25{,}1 \cdot 10^5$ sec^{-1}	$23{,}5 \cdot 10^5$ sec^{-1}	+59° C
500 kHz	$31{,}4 \cdot 10^5$ sec^{-1}	$27{,}6 \cdot 10^5$ sec^{-1}	+66° C

Eine ausführlichere Darstellung der dielektrischen Relaxationserscheinungen adsorbierter Dipolmolekeln im Hochfrequenzgebiet befindet sich in Vorbereitung.

Schrifttum

1) *Ebert, G.* und *G. Langhammer*, Kolloid-Z. **174**, 5 (1961).

2) *Cole, K. S.* und *R. H. Cole*, J. Chem. Physics **9**, 341 (1941).

3) *Böttcher, C. J. F.*, Theory of Electric Polarisation (Amsterdam 1952).

4) *Frenkel, J.*, Z. Physik **26**, 117 (1926).

5) *de Boer, J. H.*, The Dynamical Character of Adsorption (Oxford 1953).

Buchbesprechungen

Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1959, Vol. LVI (Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1959, Band 56). Herausgegeben von der Chemical Society London. VI, 476 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (London 1960, The Chemical Society). Preis: geb. £ 2.—.—.

Diese „Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie" werden seit 1904 von der „Chemical Society London" herausgegeben und bilden praktisch die moderne Form solcher Jahres-Dokumentationen, deren Anfänge bereits auf das Ende des 18. Jahrhunderts zurückgehen. Das älteste Werk dieser Art war das „Berlinische Jahrbuch für Pharmacie" (1795–1840). Dieses fand mehrfach Fortsetzungen oder Nachahmungen, z. B. in den „Jahresberichten über die Fortschritte der physischen Wissenschaften (später: der Chemie)" von *Berzelius* (1821–1849), im „Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie" (1847–1910), der von *Liebig* u. *Kopp*

begründet wurde, ferner im „Jahrbuch der Chemie" (1891–1918) von *Meyer*, auch in „Science Progress" (seit 1906).

Die Publikationsform der „Jahresberichte" sieht hautpsächlich ihr Ziel in einer Zusammenstellung der Fortschritte der einzelnen Sektoren der Chemie (die „Annual Reports 1959" sind aufgegliedert in die folgenden Klassen: Allgemeine und Physikalische Chemie, Anorganische Chemie, Biochemie und Analytische Chemie) im Berichtszeitraum (in der Regel ein Jahr) unter Zitieren der Originalliteratur. Die einzelnen Beiträge sind von Spezialisten des jeweiligen Fachgebietes verfaßt, die geschickt die wesentlichen Publikationen in den Vordergrund stellen, die Bedeutung der einzelnen Ergebnisse und die Beziehungen zwischen diesen beurteilen und auch – wo es angebracht ist – nicht vor Kritik zurückschrecken. Diese Möglichkeiten subjektiver Darstellung hat gewiß ihre Schwächen, doch bietet sie Vorteile, die Referateorganen und weitgehend auch den bekannten Handbüchern (*Beilstein*, *Gmelin*) versagt sind. Die „Annuals" – und hierin ähneln sie jetzt immer mehr den „Fortschritten der chemischen Forschung" (seit 1950) – unterscheiden sich heute von ihren Vorläufern darin, daß sie sich nicht mehr streng auf die Literatur des Berichtsjahres beschränken oder diese vollständig zu erfassen suchen, vielmehr behandeln sie neben den allgemeinen häufig auch „Schwerpunktsthemen", die wohl im Berichtsjahr im Vordergrund standen, doch wird hier meist die Entwicklung des betreffenden Teilgebietes seit dem Erscheinen des letzten Berichtes darüber (dazwischen mögen Jahre liegen) behandelt. Während man beispielsweise 1958 einen Bericht über „Infrarot-Intensitäten" brachte, findet man 1959 stattdessen die „*Raman*-Spektroskopie" als Thema.

Niemand wird bezweifeln, daß die Entwicklung der Chemie so rasch voranschreitet und die Literaturflut von Jahr zu Jahr erdrückender wird, daß es selbst den Kapazitäten der einzelnen Sektoren heute nicht mehr möglich ist, auf ihrem engsten Fachgebiet „up to date" zu bleiben, wenn ihnen das Vorsichten der Ergebnisse nicht abgenommen wird. Ein brauchbares Mittel hierzu bilden zweifellos die Jahresberichte, besonders, soweit sie die Orientierung über „Randgebiete" betreffen. Ein weiterer Vorteil liegt in der Erleichterung von Literaturrecherchen und in der Hilfe, die sie beim Erkennen von Tendenzen leisten, die sich abzeichnen. Auch als erste Orientierung beim Einarbeiten in ein neues Fachgebiet haben sie ihre Berechtigung.

Besonders hingewiesen sei hier auf die folgenden Beiträge im 1959-Band: „Strahlenchemie" (*H. C. Sutton*); „Physikalische Eigenschaften einiger einfacher Flüssigkeiten" (*J. S. Rowlinson*); „Kinetik der Reaktionen der Lösung" (*V. Gold*); „Kinetik der Reaktion kleiner Radikale und Molekel" (*T. M. Sugden*); „*Raman*-Spektroskopie" (*L. A. Woodward*); „Magnetische Kernresonanz" (*J. A. Pople*); „Chemie von Muskelkontraktion und -relaxation" (*S. V. Perry*).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Begründet von *A. F. Hollemann* †. 47.–56. Auflage, mit einem Anhang: Chemiegeschichte, von *E. Wiberg*-München. XXIV, 703 Seiten mit 166 Abbildungen (Berlin 1960, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 28,—.

Wie groß die Nachfrage nach diesem bewährten Lehrbuch geworden ist, zeigt sich schon darin, daß diesmal 10 Auflagen gleichzeitig ausgedruckt werden mußten! *E. Wiberg* benutzte die Gelegenheit zur sorgfältigen Durchsicht des bewährten Werkes, dessen Umfang dabei etwas erweitert und in jeder Beziehung dem neuesten Stand der Wissenschaft angeglichen wurde. Zu bemerken ist, daß die Nomenklatur jetzt exakt den von der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie veröffentlichten „Richtsätzen für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie" (s. Besprechung Kolloid-Z. **172**, 189, 1960) entspricht (z. B. wird auch die Schreibweise „Oxide" verwendet), das Register jetzt über 260 Stichworte mehr enthält und in einem chemiegeschichtlichen Anhang biographische Notizen über 150 Chemiker, Physiker und Techniker, eine chemiegeschichtliche Zeittabelle und die Liste der Nobelpreisträger der Chemie (bis 1959) aufgeführt sind. Die „kolloiddispersen Systeme" sind geschickt im Anschluß an die Siliciumverbindungen – leider aber nur auf knapp 6 Seiten – behandelt, doch muß der Rezensent einräumen, daß sich die Aufgabe des Autors hier darauf beschränken mußte, die Grundlagen der Kolloidchemie nur insoweit zu bringen, als sie zur Erklärung der im Rahmen dieses Lehrbuches behandelten Phänomene notwendig erschienen. Dies ist jedenfalls gelungen. Zweifellos wird sich der „*Hollemann-Wiberg*" in der vorliegenden Form neue Freunde erwerben und leicht seine Stellung als das deutschsprachige „Standardlehrbuch" der Anorganischen Chemie behaupten können. Einer Empfehlung bedarf dieses ausgezeichnete Werk längst nicht mehr. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Einführung in die makromolekulare Chemie. Von *H. Batzer*-Stuttgart. Mit einem Geleitwort von *H. Staudinger*-Freiburg i. Br. XI, 223 Seiten mit 30 Abbildungen und 76 Tabellen (Heidelberg 1958, Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH.). Preis: geb. DM 19,80.

Das vorliegende Buch, gedacht als „verständliche" und „methodische" Einführung in das Gebiet der makromolekularen Chemie, ist offensichtlich aus Vorlesungen heraus entstanden, die der Verfasser an der Technischen Hochschule Stuttgart hielt. Seiner zeitweiligen Tätigkeit in der Industrie entsprechend, enthält es im Abschnitt D auch einiges über technische Eigenschaften und Verarbeitung.

Die Art der Darstellung, der Definition des Makromoleküls, der Beweise für die Existenz und des Einteilungsschemas läßt den Schüler *Staudinger*s erkennen, der auch das Geleitwort zu diesem Buch geschrieben hat.

Erfreulich erscheint dem Referenten, daß synthetische und natürliche Polymere in etwa gleicher Breite betrachtet und Umsetzungsreaktionen an Polymeren ausführlich besprochen werden. Angenehm ist ferner für den Neuling die Benennung der Substanzen auch unter ihrem technischen Namen und der Hinweis auf ihre Anwendungsmöglichkeiten und jeweilige Bedeutung.

Im Kapitel C über „Charakterisierung und Identifizierung" werden naturgemäß Lösungseigenschaften hervorgehoben, wobei die Molekulargewichtsbestimmung eine wichtige Rolle spielt. Die Fraktionierung wird verhältnismäßig kurz abgehandelt. Über den festen Zustand und dessen Eigenschaften würde man jedoch gern ausführlicher hören.

Erweichungspunkt (besser: -intervall) und Einfriertemperatur sind zwar wichtige charakteristische Größen, doch muß man heute wohl un-

bedingt auch auf *Kristallisations*fähigkeit und damit auf den Unterschied des Schmelzens des kristallinen Anteils und der Erweichung bzw. des Einfrierens des Nichtkristallinen näher eingehen, um die physikalischen Eigenarten der Polymeren im kompakten Zustand verständlich werden zu lassen. Die Untersuchung der mechanischen Dämpfung, des mechanischen Relaxationsverhaltens, die eng mit dem Vorgenannten zusammenhängt, hat, sofern man Eigenschaften des kompakten Zustandes überhaupt behandelt, so vieles an Kenntnissen gebracht, daß man unbedingt darauf eingehen sollte. Das praktisch allein zitierte *nichtlineare* Verhalten bei großen Deformationen, die Bruchvorgänge und die Eigenschaft Sprödigkeit bereiten allerdings bei einer quantitativen Theorie noch Schwierigkeiten, wenngleich auch hier manches sich klärt. Aber die Beschränkung des Zitierens auf gerade die eine der zahlreichen Arbeiten von *Schwarzl* und *Staverman* erweckt den Anschein, als ob noch kaum etwas über mechanisches Verhalten bekannt sei. Ebenso läßt der Abschnitt über elektrische Prüfungen auch nicht annähernd erkennen, welche weitgehende molekularphysikalische Einblicke heute schon vorliegen.

Recht vollständig ist dagegen das Kapitel über technische Anwendbarkeit und Verarbeitung. Auf Seite 205 allerdings zeigt sich, wo es hinführt, wenn man eine so anschauliche Deutung wie die statistische Theorie der Kautschukelastizität klarlegen will und nirgends von der statistischen Gestalt eines Kettenmoleküls, dem Molekül*knäuel*, gesprochen hat, obwohl dies anläßlich der Behandlung z. B. der Lichtstreuung hätte leicht und sinngemäß stattfinden können.

Es gibt in der Literatur heute schon eine ganze Reihe von Einführungen in das Gebiet der makromolekularen Substanzen. Offensichtlich muß man sich beim Abfassen einer solchen vorher entscheiden, ob man die Chemie, die physikalische Chemie oder die Physik darstellen möchte. Es dürfte sonst gewisse Schwierigkeiten verursachen, wie eben in der hier vorliegenden Einführung, dem wahren Wissenschaftsstand einigermaßen gerecht zu werden. *F. H. Müller* (Marburg/Lahn)

Thermodynamik der Mischphasen. Mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik. Von *R. Haase*-Aachen. VII, 597 Seiten mit 72 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 69,—.

Das Buch beginnt mit einer kritisch axiomatischen Darstellung der Hauptsätze der Thermodynamik, mit denen die Grundlage für die Anwendung auf Mischungen geschaffen wird. Im zweiten Kapitel sind ausführlich Gleichgewichtsbedingungen, Phasenregel und Stabilität behandelt. Dabei wird auch das Problem der kritischen Phasen ausführlich besprochen. Das dritte Kapitel umfaßt die Differentialgleichungen für koexistente Phasen, wobei die Beziehungen allgemein für beliebige Komponenten dargestellt sind. Vom Kapitel IV an findet sich – sozusagen im zweiten Hauptteil – die Anwendung der vorher abgeleiteten allgemeinen Ergebnisse auf spezielle Systeme, getrennt nach Gasen, kondensierten Phasen, Nichtelektrolytlösungen, Elektrolytlösungen und Mischkristallen. Die Zusammenhänge zur Statistik und Molekulartheorie sind angedeutet. An zwei Stellen wird auch die Frage der Behandlung irreversibler Vorgänge im Grundsätzlichen kurz berührt.

Das allgemeine Kapitel kann in seiner klaren Fassung zugleich als Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik dienen. Die Behandlung spezieller Systeme mußte naturgemäß, obwohl sie reichlich die Hälfte des Buches umfaßt, mit gewisser Beschränkung und Auswahl erfolgen.

Der Verfasser ist durch seine Arbeiten auf dem Gebiet der Thermodynamik bestens bekannt. Die Behandlung des Stoffes zeichnet sich aus durch Gründlichkeit und klare Darstellung. Es ist zu begrüßen, daß damit auf diesem Gebiet auch in der deutschsprachigen Literatur ein Werk besteht, das eine hervorragende Arbeitsgrundlage für Untersuchungen auf diesem Gebiet darstellt.

Der Verlag sorgte für ausgezeichnete Ausstattung. *F. H. Müller* (Marburg/Lahn)

Thermodynamics and Statistical Thermodynamics (Thermodynamik und Statistische Mechanik). Von *J. G. Aston* und *J. J. Fritz*. XVI, 556 Seiten mit 36 Abbildungen und 106 Tabellen (New York 1959, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 8.25.

Das Werk bringt etwa je zur Hälfte klassische Thermodynamik und statistische Mechanik. Die Darstellung beginnt elementar und schreitet dann fort bis zu schwierigeren Problemen, auch solchen, die nur in wenigen Büchern behandelt werden. Auffallend viele Tabellen und Übungsaufgaben unterstützen das Bestreben der Autoren, einen didaktisch gut durchdachten Abriß des Gebietes zu geben.

Der *erste Teil* (*klassische Thermodynamik*) beginnt mit einer bewußt vereinfachten Darstellung der Hauptsätze, die später präzisiert und ergänzt wird. Es erscheint dem Referenten allerdings problematisch, daß schon auf Seite 1 als Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik die in dieser Form falsche Feststellung "It is impossible to convert heat into work at constant temperature" (kursiv gedruckt) gebracht und daß die Begriffe „Energie" und „Wärme" an so früher Stelle – gewissermaßen intuitiv – eingeführt werden, zumal später auf eine logische Entwicklung der Gedankengänge großer Wert gelegt wird. Auch können sich die Autoren einerseits von den historischen Gedankengängen – besonders beim Zweiten Hauptsatz – nicht trennen, benutzen aber andererseits später ausschließlich die *Gibbs*sche Methodik (in vorwiegend *Lewis*scher Prägung). Bei dem Versuch, beide Dinge zu koordinieren, werden obskure Beweisführungen angeboten – was niemanden wundert, der sich einmal mit den grundsätzlich verschiedenen Axiomensystemen der traditionellen Thermodynamik und der modernen Thermodynamik auseinandergesetzt hat. Eine mutige Neuformulierung der Hauptsätze, die alle bisher bekannten Formeln und Sätze als Spezialfälle enthält und die sich in modernen Lehrbüchern mehr und mehr durchsetzt, wäre hier die einzig mögliche Abhilfe.

Die späteren Kapitel des ersten Teils aber erfreuen den Leser durch ihre Exaktheit und Stofffülle. Allerdings werden der *Nernst*sche Wärmesatz (der als „Third Law of Thermodynamics" gebracht wird und bei dem der Name *Nernst*, der auch im Register fehlt, nur ganz nebenbei erwähnt wird), die Stabilitätsbedingungen, die Gleichgewichtsbedingungen für Systeme in äußeren Kraftfeldern und die Thermodynamik der Oberflächenerscheinungen nur oberflächlich behandelt. Bei den letzten Phänomenen vermißt man auch die allgemeine (für beliebige Krümmungen der Grenzflächen gültige) Form der *Laplace*schen Gleichung. Ebenso fehlt jeglicher Hinweis auf Hochpolymere.

Der *zweite Teil* (*statistische Mechanik*) beginnt mit einer ausführlichen Diskussion von Energieniveaus und Spektren. Diese Diskussion beinhaltet auch einen kurzen Abriß der Quantenmechanik, wobei dem Leser ziemlich unvermittelt auf S. 253 die *Schrödinger*-Gleichung entgegenspringt, ohne daß der Name *Schrödinger* erwähnt wird. (Allerdings findet sich im Sachregister das Stichwort „*Schrödinger* equation" mit Hinweis auf S. 253.) Daran anschließend wird die *Heisenberg*sche Unschärferelation gebracht, während das *Pauli*-Prinzip sich auf S. 261 unter der Kapitelüberschrift „Energy Levels of Helium. Electron Spin" verbirgt. Die Grundlagen der statistischen Mechanik werden aber sonst in klarer Weise auseinandergesetzt. Bei den Anwendungen beschränken sich die Autoren auf reine ideale Gase und reine Kristalle und verweisen für kompliziertere Fälle auf die einschlägige Literatur.

Die Anhänge geben reiches Zahlenmaterial, besonders für die statistische Berechnung thermodynamischer Funktionen von Gasen.

Die Ausstattung des Buches ist gut. Leider sind beim Exemplar des Referenten ganze Seitenfolgen der Anhänge verkehrt eingebunden. Autoren- und Sachregister sind vorhanden.

Wenn man sich der notwendigen Beschränkungen und Mängel bewußt ist, die eine Folge des anspruchsvollen Plans der Autoren (Thermodynamik und Statistik in einem Band von rund 550 Seiten!) sind, kann man das Buch mit Gewinn studieren und manche Dinge nachschlagen, die man in anderen Werken ähnlichen Charakters nicht findet.

R. Haase (Aachen)

Statistical Mechanics, Principles and Selected Applications (Statistische Mechanik, Grundlagen und ausgewählte Anwendungen). Von *T. L. Hill*-Bethesda/Md. XIII, 432 Seiten mit 73 Abbildungen und 18 Tabellen (New York 1956, The McGraw-Hill Book Company). Preis: geb. $ 9.—.

Das vorliegende Buch ist für fortgeschrittene Studenten und für Bearbeiter der Gebiete der Physik, Chemie und Biologie gedacht. In den ersten Kapiteln findet man die Einführung in die klassische und Quantenstatistik sowie die Beziehung zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik. Das Kapitel IV behandelt Schwankungen, Kapitel V die Theorie der Kondensation auf der Basis der *Born-Green*-Clusterintegrale. Kapitel VI ist dem flüssigen Zustand gewidmet, in seinen neueren theoretischen Aspekten. In Kapitel VII und VIII findet man Fragen der Nahordnung und Theorien über freies Volumen und Fehlstellen in Flüssigkeiten und festem Zustand. Ein Anhang bringt noch einige mathematische Ergänzungen.

Das Buch will keine vollständige Behandlung der gesamten Problematik geben, doch umfaßt es alle wesentlichen Gesichtspunkte, die vor allem in Problemen über Flüssigkeiten und Lösungen auftreten. Es bringt damit die etwas weiter zurückliegenden Darstellungen (wie die Statistik von *Fowler* und *Guggenheim* 1939) auf den neuesten Stand der Entwicklung, zumal in der Zwischenzeit sehr viel an neuer Erkenntnis hinzugekommen ist.

Die Darstellung ist außerordentlich klar und übersichtlich. *F. H. Müller* (Marburg/Lahn)

Viscoelasticity, Phenomenological Aspects (Phänomenologische Aspekte der Viskoelastizität). Herausgegeben von *J. T. Bergen*-Lancaster/Penna. (A Symposium sponsored by the Armstrong Cork Company, held at its Research and Development Center, Lancaster/Penna.) X, 150 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 6.—.

In dem Buch sind Vorträge namhafter amerikanischer Forscher über phänomenologische Aspekte der Viskoelastizität zusammengefaßt, die auf einer Tagung im April 1958 gehalten wurden. Dem Thema entsprechend werden die Spannungs-, Dehnungs- und Zeitabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens polymerer und hochpolymerer Stoffe vom Standpunkt der Mechanik der Kontinua aus diskutiert. Molekulartheoretische Deutungen werden nur am Rande erwähnt.

Die ersten drei Beiträge von *E. H. Lee* „Spannungsanalyse für viskoelastische Körper", von *R. S. Marvin* „Das lineare viskoelastische Verhalten von gummiähnlichen Polymeren und dessen molekulare Deutung" und von *J. D. Ferry* und *K. Ninomiya* „Vergleichende Betrachtungen über das viskoelastische Verhalten von 7 typischen polymeren Systemen" behandeln mathematische Methoden, sowie experimentelle Ergebnisse und deren Auswertung im linearen Bereich. Anschließend beschreiben die Beiträge von *J. L. Ericksen* „Das Verhalten bestimmter viskoelastischer Stoffe bei laminarer Scher-Bewegung" und von *R. S. Rivlin* „Grundlegende Gleichungen für bestimmte Klassen von Deformationen" mathematische Methoden zur Behandlung des nichtlinearen Bereiches. Die beiden letzten Beiträge von *J. T. Bergen* „Spannungsrelaxation polymerer Stoffe bei kombinierter Torsion und Dehnung" und von *H. Markovitz* „Der Normalspannungseffekt in polymeren Lösungen" (*Weissenberg*-Effekt) geben experimentelle Ergebnisse und deren Auswertung für den nichtlinearen Bereich wieder.

In knapper, flüssiger Form erhält man eine Einführung und einen Überblick über die Arbeitsgebiete der einzelnen Autoren. Zahlreiche Abbildungen und Tabellen, sowie die Angabe spezieller Beispiele fördern das Verständnis des Lesers. Ohne den Anspruch zu erheben, alle Probleme der Viskoelastizität umfassend und systematisch zu behandeln, gibt dieses Buch mit zahlreichen Literaturangaben, einem Autoren- und Sachverzeichnis einen lebendigen Einblick in den gegenwärtigen Stand der Forschung und in die Methoden zur Darstellung und mathematischen Behandlung des viskoelastischen Verhaltens polymerer Stoffe. *J. Koppelmann* (Braunschweig)

Transactions of the Society of Rheology (Verhandlungen der amerikanischen Gesellschaft für Rheologie). **Vol. III,** herausgegeben von *R. D. Andrews*-Cambridge/Mass. 216 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 6.75. **Vol. IV,** herausgegeben von *E. H. Lee*-Providence/R. I. 368 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 10.—.

Mit den Bänden III und IV der „Transactions" liegen nunmehr auch die Berichte über das Jahrestreffen der amerikanischen Gesellschaft für Rheologie vom November 1958 in Philadelphia sowie des Jahrestreffens November 1959 an der Lehigh University vor. Der dritte Band beginnt wiederum nach der Verleihung der *Bingham*-Medaille an *Rivlin* mit einigen Beiträgen des Verhaltens von polymerem Material. Es werden aber auch Fragen der Strömungsdoppelbrechung, des Klebens, der

Thermodynamik von Transportprozessen u. a. behandelt. Kurze Zusammenfassungen, insgesamt 11, enthalten unter anderem einen Beitrag über mechanische Resonanzdispersion, über die Rheologie des Blutes, über das Strecken von 6-Nylon.

Der Band IV betrifft zwei Symposien, eins allgemein zur Mechanik der Continua, ein zweites über die Rheologie der Adhäsion und außerdem einen allgemeinen Teil. Im ersten Symposium bringt *Truesdell* interessante Gesichtspunkte zu der neueren Entwicklung der Materialtheorie. Der allgemeine Teil enthält – wie auch schon das Symposium über Klebung – eine Reihe speziellerer Probleme wie Verformungen von Dentalmaterialien, Bruch von Gummi, Fließeigenschaften von Fasern, rheologische Probleme bei der Papierherstellung, Fließverhalten von Asphalt, Messungen am Brabender-Plastographen, die Thermodynamik der Streckung von Nylon. Acht Vorträge allgemeiner Art und insgesamt drei aus den Symposien sind nur als Referate wiedergegeben.

Auch diese beiden Bände bringen für den an rheologischen Problemen Interessierten vielseitige Aspekte und Anregung. Es ist erfreulich, daß es gelingt, jweils den weitaus größten Teil des auf diesen Treffen Vorgetragenen in einer derart geschlossenen Weise abzudrucken.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Thermoelectricity (Thermoelektrizität). Herausgegeben von *P. H. Egli*-Washington, D. C. (Proceedings of the Conference on Thermoelectricity Sponsored by the Naval Research Laboratory, September 1958.) X, 407 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 10.—.

Substanzen, mit deren Hilfe thermische Energie in elektrische umgewandelt werden kann, müssen, wenn die Energieumwandlung rentabel sein soll, ganz bestimmte physikalische Eigenschaften haben. Wie solche Eigenschaften durch zielbewußte Steuerung des Herstellungsprozesses verbessert werden können, ist das Zentralproblem, zu dessen Lösung die 22 in diesem Buch zusammengefaßten Vorträge und Berichte die Ausgangsposition umreißen. In 4 Abschnitten werden die Grundbegriffe der Thermoelektrizität (4 Beiträge), die wesentlichen Stoffeigenschaften im allgemeinen (4 Beiträge), die Eigenschaften bei sehr hohen Temperaturen (5 Beiträge) und die Meßverfahren (9 Beiträge) behandelt. Mit voller Absicht läßt der Herausgeber dabei auch widersprechende Ansichten zu Wort kommen, da man andernfalls von diesem in rascher Entwicklung begriffenen Teilgebiet der chemischen Physik ein zu einseitiges Bild erhalten würde. Wenn in diesem Buch auch viele Spezialfragen, insbesondere über Halbleiter, aber auch über Metalle und Schmelzen aller Art, in erschöpfender Gründlichkeit erörtert werden, ist es doch infolge des übersichtlichen einleitenden Abschnitts auch für solche Leser geeignet, die sich in dieses interessante Fachgebiet erst einarbeiten wollen, zumal da alle Beiträge mit zahlreichen Literaturhinweisen ausgestattet sind. Angesichts der vielseitigen, durch viele Abbildungen erläuterten Behandlung der Frage, wie die thermischen und elektrischen Eigenschaften der Stoffe bei hohen Temperaturen untersucht werden können, stellt das Buch auch für Leser außerhalb des engeren Fachkreises eine wertvolle Informationsquelle dar und kann in diesem Sinne vorbehaltlos empfohlen werden.

G. Kirschstein (Frankfurt a. M.)

Destillation im Laboratorium. Extraktive und azeotrope Destillation. Von *H. Röck*-Trostberg/Obb. (Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 5). XIII, 164 Seiten mit 65 Abbildungen in 103 Einzeldarstellungen und 24 Tabellen (Darmstadt 1960, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 26,—.

Das Büchlein, aus der Sicht eines Physikochemikers geschrieben, befaßt sich in einer gedrängten, aber sehr klaren Darstellung mit den obengenannten Sonderverfahren der Destillation und Rektifikation im Laboratoriumsmaßstab. Da die Grundlage dieser beiden Trennverfahren die Thermodynamik der Mischphasen ist, wurde der erste, vorwiegend theoretische Teil, der etwas mehr als die Hälfte des Büchleins umfaßt, dem Zusammenhang zwischen den Destillationsproblemen und der Mischphasenthermodynamik gewidmet. Der zweite Teil behandelt die praktische Durchführung der Rektifikation mit und ohne Zusatzstoff und bringt einige Versuchsergebnisse hierzu.

Der Rezensent findet die Darstellung im ersten Teil der Monographie als besonders geglückt. Auf knapp 100 Seiten werden für binäre Mischungen die Problemstellung, die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten und die Arbeitsprinzipien gebracht und an zahlreichen Beispielen erläutert. Vom Leser setzt der Autor die Kenntnis der thermodynamischen Zustandsfunktionen voraus und verlangt stellenweise eine aufgeschlossene Mitarbeit.

Das Kernproblem der extraktiven und azeotropen Destillation ist die Auswahl geeigneter Zusatzstoffe. Der Verfasser stellt die Bedeutung derselben klar heraus und gibt dem Praktiker Methoden zu deren Bestimmung an die Hand. Hierbei verwendet er die Excessfunktion $\Delta\bar{G}^E$ (zusätzliche freie Enthalpie der Mischung), zeigt ihre Beziehung zur Azeotropbildung und zur Entmischung auf und diskutiert die gewonnenen Beziehungen am symmetrischen Ansatz von *Porter*. Zwei weitere Abschnitte befassen sich mit den thermodynamischen Grundlagen der extraktiven und azeotropen Destillation und der Auswahl der Zusatzkomponenten.

Da in der Mehrzahl der praktischen Fälle weder die Excessfunktion noch der A-Wert des *Porter*schen Ansatzes gegeben ist, bleibt man auf eine qualitative Abschätzung dieser Werte angewiesen. Hierzu werden vom Autor vier halbempirische Methoden mit Beispielen angeführt, mit denen man qualitativ den Bereich der in Frage kommenden Zusatzkomponenten eingrenzen kann. In einem späteren Abschnitt über die Messung des Verdampfungsgleichgewichts werden verschiedene Möglichkeiten besprochen, mit denen man durch einige orientierende Messungen eine quantitative Auskunft erhält über die Wirkung der zunächst mit obigen qualitativen Methoden ausgesuchten Zusatzkomponenten. Besondere Erwähnung verdient dabei die Anwendung der Gasverteilungschromatographie zur Bestimmung des Grenztrennfaktors für die extraktive Destillation.

In einem Abschnitt über heterogene Azeotrope wird die Bedeutung einer Mischungslücke bei der Rektifikation besprochen. Als Beispiel dient die Entwässerung von organischen Lösungsmitteln. Eine Tabelle mit den $\Delta\bar{G}^E_{max}$- und den A-Werten einschließlich der zugehörigen Literaturzitate für 120 binäre Systeme schließt den ersten Teil des Büchleins ab.

Der zweite Teil ist der praktischen Durchführung der Rektifikation ohne Zusatzstoff sowie der

extraktiven und der azeotropen Rektifikation im Laboratoriumsmaßstab gewidmet. Nach einer kurzen Einführung über die Wirkungsweise einer Rektifizierkolonne werden die wichtigsten Beziehungen für die kennzeichnenden Größen eines Kolonnenbetriebs abgeleitet. Anschließend wird der Aufbau von absatzweise arbeitenden Laboratoriumsfüllkörpersäulen beschrieben. Die Automatisierung des Kolonnenbetriebs wird ausführlich besprochen. Im Vergleich zu den Ausführungen über die Rektifikation ohne Zusatzstoff, die ein Viertel des Seitenumfanges beanspruchen, sind jene, die sich mit dem Aufbau, der Durchführung und den Ergebnissen der azeotropen und extraktiven Rektifikation befassen, relativ sehr kurz. Auf nur 11% des Seitenumfangs werden Durchführung und Ergebnisse der azeotropen und extraktiven Rektifikation sowie die dafür erforderlichen Dosierpumpen besprochen.

Das Büchlein schließt mit einem Literaturverzeichnis ab. Die aufgeführten 202 Zitate sind für jeden, der sich in dieses Spezialgebiet einarbeiten will, eine Fundgrube wertvoller Anregungen.

Die Monographie zeichnet sich durch einen klaren Stil aus und weist überraschend wenige Druckfehler auf. Wünschenswert wäre es, bei manchen Aussagen auf das Vorliegen eines Sonderfalles hinzuweisen. Ein unkritischer Leser sähe sich sonst in der Praxis leicht vor scheinbare Widersprüche gestellt, so z. B. bei dem Satz, daß die azeotrope Zusammensetzung x_{1az} eines binären Gemisches linear von der reziproken absoluten Temperatur abhängt (S. 17). Auch wäre es zweckmäßig, bei den Ausdrücken Maximum- und Minimumazeotrop stets anzugeben, auf welche Zustandsgröße sie bezogen sind (S. 31f; auf die Siedetemperatur).

Das Büchlein, das vom Verlag sehr gut ausgestattet ist, kann zusammenfassend als eine sehr gelungene Monographie bezeichnet werden. Es kann von keinem, der sich in dieses Sondergebiet der Rektifiziertechnik einarbeiten will, übergangen werden. *E. Kirschbaum* (Karlsruhe)

Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves (Absorption und Dispersion von Ultraschall). Von *K. F. Herzfeld* und *T. A. Litovitz*-Washington, D. C. (Pure and Applied Physics, Vol. 7). XVIII, 535 Seiten mit 34 Abbildungen und 90 Tabellen (New York 1959, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 14.50.

Bis 1928 hatten Untersuchungen über die Schallausbreitung in unbegrenzten Medien ausschließlich Interesse im Rahmen der Kontinuumsmechanik. In jenem Jahr erschien eine kurze theoretische Arbeit von *Karl F. Herzfeld* und *O. K. Rice*, in der sie aus den äußerst spärlichen Messungen der Schallgeschwindigkeit in CO_2 bei hohen Frequenzen eine neue molekularkinetische Größe ableiteten: Die mechanische Relaxationszeit.

Karl F. Herzfeld, der hochverdiente und verehrte Leiter des Physikalischen Instituts der Katholischen Universität in Washington/D. C., und *Theodore A. Litovitz*, sein ehemaliger Schüler, jetziger aktivster Mitarbeiter und versierter Experimentator auf diesem Gebiet, legen nun das erste Buch über das Gesamtgebiet vor, das sich in wenig mehr als 30 Jahren enorm ausgeweitet hat: Allein das Autorenregister umfaßt über 400 Namen! Dabei beschränkt sich das Buch strikte auf die Atom- und Molekülphysik.

Das Buch ist in drei etwa gleich starke Hauptteile gegliedert: „Allgemeine Theorie der Relaxation in fluiden Medien", „Gase" und „Flüssigkeiten"; die beiden letzteren enthalten je einen etwa 15 Seiten umfassenden Abschnitt über „Experimentelle Methoden". Die mechanische Relaxation in Festkörpern und Polymeren wird nicht behandelt.

Da bei der Schallabsorption und -dispersion in Gasen fast immer bekannt ist, welcher intermolekulare Prozeß den Relaxationsvorgang bewirkt, liefert das Experiment hier quantitative Angaben über die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung bei Zusammenstößen. Hierzu liegt bereits ein großes experimentelles Material vor, während die Theorie bisher nur den einfachsten Fällen – z. B. dem Austausch zwischen Translations- und Rotationsenergie bei H_2 und D_2 – gerecht wird. In Flüssigkeiten dagegen ist zunächst der relaxationserzeugende Vorgang zu ermitteln. Dabei spielen auch auf andere Weise schwer greifbare Vorgänge, wie die Rotationsisomerie und Assoziationsprozesse, eine gewichtige Rolle. Auf Grund des Relaxationsverhaltens gelingt den Verfassern eine neuartige Klassifizierung der Flüssigkeiten.

In der Darstellungsweise hält das Buch eine mittlere Linie zwischen Lehrbuch und Monographie ein. Es ist von vornherein auf die Fragen der Struktur der Materie ausgerichtet. Dementsprechend werden die hydrodynamischen Grundlagen zwar streng, aber mit möglichst geringem mathematischen Aufwand behandelt, z. B. meist unter Beschränkung auf ebene Wellen. Die experimentellen Ergebnisse werden sehr vollständig beschrieben und zitiert, allerdings „nur so weit, wie sie quantitative Informationen über Relaxationsprozesse geben".

Durch die Zusammenarbeit zweier so verschiedener und doch einander eng verbundener Autoren ist ein Werk von bewundernswerter Vielseitigkeit und Geschlossenheit entstanden, obwohl besonders im dritten Hauptteile eine große Zahl von noch offenen Problemen behandelt werden. Gerade dadurch aber vermittelt es nicht nur Belehrung, sondern auch Anregung für den Physiker und Physikochemiker, an welch letzteren es sich speziell wendet. *H. O. Kneser* (Stuttgart)

Lackkunstharze. Von *H. Wagner* und *H. F. Sarx*-Köln. 4. Auflage von *B. Cyriax*, *W. Marquard*, *H. Sarx* und *E. Schneider*. 313 Seiten mit 10 Abbildungen (München 1959, Carl Hanser Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

Dieses Handbuch für den Praktiker liegt nunmehr in 4., völlig neu bearbeiteter Auflage vor. Gleich wichtig für den Chemiker wie für den Ingenieur in der Lackharz herstellenden und verarbeitenden Industrie gibt es – chemische Grundkenntnisse voraussetzend – einen Überblick über Herstellung, Eigenschaften, Anwendung und analytischen Nachweis aller Kunstharze nach dem neusten Stand.

Die Disposition unterteilt im einzelnen in die Gruppen Polykondensationsharze, Polyadditionsharze, Polymerisationsharze, Vinylharze, Inden- und Cumaronharze, Silicon-Produkte, Derivate des Kautschuks, veredelte Naturharze, Cellulose-Derivate und Analyse. Patenthinweise und ausführliche Literaturangaben erleichtern ein intensives Studium.

Besondere Erwähnung verdient ein sehr ausgedehntes Sachverzeichnis, das neben den im Text

aufgeführten in- und ausländischen Handelstypen alle in Betracht kommenden Stichworte aufgreift. Damit gibt das Werk auch Antwort auf die täglichen Fragen der Praxis, „wo was" zu finden ist.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Technische Petrographie von Erzeugnissen der Feuerfest-, Feinkeramik- und Bindemittelindustrie. Von *D. S. Beljankin*, *B. W. Lapin* und *W. W. Iwanow*, übersetzt von *J. Winkler*-Coswig. 454 Seiten mit 216 Abbildungen und 130 Tabellen (Wiesbaden 1960, Bauverlag GmbH.). Preis: Kunstleder DM 44,—.

Allen Beurteilungen dieses Werkes, die man hört oder liest, ist ein Wort zu entnehmen: Ungewöhnlich. Dies trifft in mehrfacher Weise zu. Die drei international anerkannten Autoren unternahmen es, die technischen silicatischen Produkte von der Sicht des Petrographen her zu beschreiben und zu beurteilen, ausgehend von den entsprechenden Mehrstoffsystemen und der mikroskopischen Analyse; ein Verfahren, das bisher fast ausschließlich die Mineralogie, Petrographie und Metallurgie in zusammenfassender Weise benutzte. Gefügeuntersuchungen stehen dabei im Vordergrunde. Tatsächlich sind ja die technischen silicatischen Stoffe den natürlichen Gesteinen vergleichbar. Das zweite Ungewöhnliche ist die Tatsache, daß das Autorenverzeichnis fast ausschließlich russische Namen enthält, und zwar aus Publikationen, die dem Fachmann des Westens zum größten Teil unbekannt geblieben sind, und mit Sicherheit auch umgekehrt. Die Abkapselung der Wissenschaft durch Sprachgebiete wirkte sich also in erstaunlich vielfacher Doppelarbeit aus, und was in der westlichen Welt durch weit verstreute Einzelarbeiten bekannt wurde, faßten die russischen Autoren aus russischen, vielfach inhaltsähnlichen Arbeiten zu diesem Werk zusammen. Es gliedert sich in die Abschnitte I) Feuerfeste Erzeugnisse (Silica, Chamotte, Sinteroxide, Mg- und Cr-Mg-Produkte, Spinelle, feuerfeste Dolomiterzeugnisse); II) Feinkeramische Werkstoffe (Porzellane, Steatite, ZrO_2-haltige Produkte); III) Bindemittel (Zemente und Gipsbindemittel). Leider sind in Teil II Steinzeug, Steingut, Ziegel, Klinker, Emails, Schleifmittel, Trübgläser usw. nicht besprochen und werden wohl auch infolge des Todes von *Beljankin* (1953) und *Iwanow* (1959) nicht mehr erscheinen. Das Buch, eine hervorragende und notwendige Ergänzung zur Technologie, stellt sich wegen seiner Geschlossenheit den Standardwerken der Silicatkunde an die Seite und bedeutet für den Wissenschaftler und den Techniker ein sicher unentbehrlich werdendes Hilfsmittel.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Man-Made Textile Encyclopedia (Handbuch der Textilfasern). Herausgegeben von *J. J. Press*-Brooklyn/N. Y. XXX, 913 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 27.50.

Ein Handbuch, das das gesamte Gebiet der Textilfasern von den wissenschaftlichen Grundlagen bis zum Waschen, von der Fasererzeugung bis zur Herstellung der Gewebe und Kleidungsstücke, von der Färbung und Aufbereitung einschließlich Angaben über Produktionszahlen und Marktlage in der Welt, kurz, eine solche umfassende Enzyklopädie schaffen will, ist vor allem auch ein Problem der Organisation. Herausgeberstab und Autoren der Einzelbeiträge müssen in ihrer Zusammenarbeit vorzüglich aufeinander abgestimmt werden, die geeigneten Autoren für die einzelnen Kapitel gefunden und auch zur Mitarbeit veranlaßt werden.

Tatsächlich ist es dem Hauptherausgeber gelungen, ein Nachschlage- und Informationswerk zu schaffen, das jedem auf dem Gebiet der Textilfasern Tätigen die Möglichkeit zu einem raschen und sehr weitgehenden Einblick in die einzelnen Bezirke des weiten Bereiches verhilft. Beginnend mit Behandlung der Rohmaterialien, der Herstellung der Fasern, ihrer charakteristischen Eigenschaften und der Identifizierung folgen Abschnitte über Garn- und Zwirnherstellung, Erzeugung von Geweben, die Aufbereitung und Behandlung der Stoffe, Färbung und Druck, das „finishing", Waschen und Reinigen und schließlich über Markt und wirtschaftliche Fragen. Einbezogen sind auch nichtgewebte Materialien wie Fliesse und Papiere. Zur Diskussion stehen dabei Herstellung und Produkte aus *Kunst*fasern, *umgefällten* Cellulosen, Fasern aus pflanzlichen und tierischen Proteinen und insbesondere die verschiedenen vollsynthetischen Fasern. Naturseide, Baumwolle und Wolle werden nicht behandelt, wohl aber sind Glasfasern und metallische Garne in die Betrachtung einbezogen.

Die rein wissenschaftlichen Grundlagen sind knapp, mehr als knapp, auf das Notwendigste beschränkt, behandelt; dagegen ist das Technische, Art und Führung der Produktionsprozesse, die Verarbeitung, die erzielten technischen Daten, die Bewährung im Gebrauch, aufgeführt. Man findet häufig nur in der Spezialliteratur aufgezeichnete Prozesse, z. B. Einzelheiten über die Erzeugung synthetischer Faserpapiere und ihre Eigenschaften, die Herstellung von feinstfasrigem Material durch Blasen aus Düsen mit Druckluft usw.

Es fällt auf, daß die Mitarbeiter fast ausschließlich Fachleute aus den Vereinigten Staaten und nur vereinzelt aus England und Japan sind. So scheint es dem Ref., daß die europäische Entwicklung auf diesem Sektor vielleicht etwas zu knapp berichtet wird, obwohl man berücksichtigen muß, daß man sich im wesentlichen auf die Zeit *nach* dem zweiten Weltkrieg beschränkt hat. Für die deutschen Leser mag es auch etwas stören, daß die in der amerikanischen Technik noch verwendeten Einheiten inch, lb und Fahrenheit weitgehend Verwendung finden. Diese Geringfügigkeiten beeinflussen aber den Wert der Enzyklopädie als lexikalische Informationsquelle in keiner Weise.

Ergänzt durch Bücher wie z. B. durch das von *Preston* oder *Hill*, die ausführlich über den wissenschaftlichen Stand der Grundlagenforschung berichten, ist dieses vorliegende Kompendium empfehlenswert und unentbehrlich für jedes mit Textilproblemen sich beschäftigende Institut.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Proceedings of the Fourth International Congress of Biochemistry, Vienna 1958 (Verhandlungen des 4. Internationalen Kongresses für Biochemie, Wien 1958). Vol. VIII: Symposium VIII – **Proteins** (Proteine). Herausgegeben von *H. Neurath*-Seattle und *H. Tuppy*-Wien. XI, 258 Seiten mit 80 Abbildungen und 32 Tabellen (London 1960, Pergamon Press, Ltd.). Preis: geb. 70 s. – Vol. XV: **Biochemistry** (Biochemie, Zusammenfassung der Sektionsberichte und Sachregister zu den Symposien- und Kolloquienbänden). Herausgegeben von *O. Hoffman-Ostenhof* und *F. Wewelka*-Wien. XI,

293 Seiten (London 1960), Pergamon Press, Ltd.). Preis: geb. 100 s.

Der internationale Kongreß für Biochemie, der im Sept. 1958 in Wien stattfand, hat die von namhaften Biochemikern gehaltenen Vorträge in 14 Bänden und die Kurzreferate der Vorträge sowie das Inhaltsverzeichnis der Vortragsbände in einem 15. Band unter der Gesamtleitung von *O. Hoffmann-Ostenhof* herausgegeben. Der uns vorliegende 8. Band enthält Vorträge über *Proteine*. Obwohl sich ein Teil der Arbeiten auch in anderen Bänden findet, stellt jeder Band ein abgerundetes Ganzes dar, das einen vorzüglichen Einblick in den damaligen Stand des betreffenden Gebietes gewährt. Sehr wertvoll ist auch der zusammenfassende Überblick, den die Herausgeber des betreffenden Bandes geschrieben haben, er vermittelt ein vorzügliches Bild aus geeigneter Perspektive.

Im 15. Sammelband „*Biochemistry*" sind alle gehaltenen Vorträge referiert und nach Sektionen geteilt aufgeführt. Ein Autorenverzeichnis für die Kurzberichte und ein Sach- und Autorenverzeichnis für die Symposien- und Kolloquienbände schließt sich an. Ein Verzeichnis der Genera- und Speziesnamen ist ebenfalls vorhanden.

Da die Sektioneneinteilung nicht mit der Einteilung der Sammelbände zusammenfällt und auch bei den Kurzreferaten keine Zitate der Sammelbände aufgeführt sind, muß man erst im Sachverzeichnis nachsehen, um vom Kurzreferat zum Sammelband zu kommen. Dieser kleine Nachteil beeinträchtigt aber nicht die wertvolle Sammlung der Referate, denn sie will schließlich nicht mehr sein als sie ist: die schwerwiegende Ernte eines riesigen Kongresses. *J. Stauff* (Frankfurt a. M.)

Die Bluteiweißkörper in der Ultrazentrifuge (Sedimentation – Flotation). Von *K. Jahnke*-Düsseldorf und *W. Scholtan*-Wuppertal. Mit einem Geleitwort von *K. Oberdisse*-Düsseldorf. XII, 207 Seiten mit 72 Abbildungen und 63 Tabellen (Stuttgart 1960, Georg Thieme Verlag). Preis: kart. DM 49,50.

Seit Erscheinen des klassischen Buches „Die Ultrazentrifuge" von *T. Svedberg* und *K. O. Pedersen* (Dresden u. Leipzig 1940) gewann die analytische Zentrifugation ununterbrochen an Bedeutung. Die deutsche Gesellschaft „Phywe" und die amerikanische „Spinco" haben die Entwicklung der ursprünglich in Schweden erfundenen Ultrazentrifuge fortgesetzt und dadurch einen wichtigen Beitrag für die Verbreitung dieser wissenschaftlichen Methode geliefert. Die experimentelle Technik und die Sedimentationstheorie haben in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht; die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiete ist weithin gestiegen und die Ultrazentrifugation ist zu einem untrennbaren Teil der Forschung der Makromoleküle, der Kolloid-Chemie, der Biophysik und einiger Fächer der Medizin geworden.

Mit der Vertiefung der Sedimentationsforschung und mit der Differenzierung der von dieser Methode umfangenen Gebiete hat man seit einigen Jahren Mangel an Grund- und Spezialmonographien über das Thema gelitten. Nun, vor etwa einem Jahre, erschien nach 20 Jahren die erste allgemeine Zusammenfassung: „Ultrazentrifugation in Biochemistry" von *H. K. Schachman* (New York and London 1959), und unlängst wurde die erste Spezialmonographie: „Die Blutweißkörper in der Ultrazentrifuge, Sedimentation – Flotation" von *K. Jahnke* u. *W. Scholtan* (Stuttgart 1960) veröffentlicht.

Die Schwierigkeit, auf welche heutzutage jeder Autor einer Sedimentationsmonographie stoßen wird, beruht auf der Vielfältigkeit des Stoffes und des Leserkreises. Die reine Sedimentationstheorie ist mit ausgeprägten mathematischen und theoretischen Kenntnissen verbunden, die experimentelle Anwendung dagegen liegt meistens in Spezialbereichen der physikalischen Chemie, der Biochemie und der experimentellen Medizin. Das von uns besprochene Buch ist hauptsächlich dem medizinischen Leserkreis gewidmet.

Darum haben sich die Autoren mit Recht im ersten Teil ihres Buches nur kurz mit der Beschreibung der technischen Eigenschaften der meist verbreiteten Ultrazentrifugen befaßt. Jeder Besitzer einer Ultrazentrifuge bekommt von den Herstellern ausführliche Gebrauchsanweisungen und beteiligt sich auch meistens an praktischen Lehrkursen. Die in den letzten Jahren angewandten neuen experimentellen Techniken, wie die Zentrifugierung bei konstantem Gradienten, die Sedimentation durch gelartige Substanzen u. a. m., spielen jedoch auch bei der medizinischen Forschung eine wichtige Rolle und sollten eigentlich auch in diesem Buche zum Ausdruck kommen.

Die Beschreibung des nach den Sedimentationskurven entstandenen Blutspektrums der Proteine hat wichtige Bedeutung bei der Grundlagenforschung, sowie auch bei der Untersuchung der pathologischen und entarteten Erscheinungen. Manche Mediziner und Biochemiker begnügen sich jedoch nicht nur mit diesen Sedimentationseigenschaften. Mittels der Ultrazentrifuge bemühen sie sich, auch das Molekulargewicht, die Dimensionen der untersuchten Teilchen und die Verteilung der heterogenen Substanzen festzustellen. Die dazu notwendigen theoretischen Voraussetzungen und experimentellen Methoden sind in dieser Monographie nicht enthalten.

Am Anfang des zweiten Teiles der Monographie, welcher sich hauptsächlich mit der Sedimentation der Blutproteine befaßt, sind die theoretischen Grundlagen angegeben. Die Aufgabe, wie man den Medizinern, die meistens keine gründliche mathematische Vorbildung haben, die Sedimentationstheorie kurz und einfach beibringt, haben die Autoren auf eine sehr elegante Weise erfüllt. Ihre Darstellung ist leicht, klar und allen Lesern zugänglich. Es ist selbstverständlich, daß die ausführlichen theoretischen Überlegungen weggelassen werden mußten, dagegen werden die meisten der üblichen praktischen und für die Routinearbeit wichtigen Gleichungen gebracht. Die für die Bestimmung der Sedimentationskonstante angegebenen Formel (Gl. [28b] S. 30) sollte lieber durch eine Kurve mit dem Auftragen von log x gegen t ersetzt werden. Auf diese Weise lassen sich die von verschiedenen Kurven gewonnenen Ergebnisse leicht mitteln.

Der bearbeitete Stoff wurde ansonsten in zwei Hauptteile geteilt: die schwereren als das Lösungsmittel und dadurch sedimentierenden Proteine (Teil II) und die leichteren und flotierenden Lipoproteide (Teil III). Diese Art der Darstellung ist für die Betreuer der Ultrazentrifuge ihrer unterschiedlichen experimentellen Methoden wegen sehr günstig.

Die Beschreibung der sedimentierenden Proteine wurde überwiegend im Rahmen der Serumanalyse durchgeführt. Den Autoren gelang es, ein

klares Serumbild auf Grund der UZ- und Elektrophoreseanalyse darzustellen. Die Untersuchungsmethoden und die Ausdeutung der experimentellen normalen und pathologischen „Glockenkurven" wurde mit einer Beschreibung der entsprechenden Krankheiten wie Makroglobulinämie, Paraproteinämie, Kryoglobulinämie, Leber- und Nierenkrankheiten u. a. m. verbunden. Diese ausführliche und klare Darstellung kann nicht nur den Forschern, sondern auch den Klinikern großen Nutzen bringen.

Dagegen wird die Untersuchung der Plasmakomponenten wie z. B. Fibrinogen und der mit diesen verbundenen Krankheiten in der Monographie nicht erwähnt.

Der dritte Teil enthält eine vollendete und kompakte Darstellung der Flotationsuntersuchungen der Lipoproteide. Zunächst werden die präparative Gewinnung der Lipoproteide und ihre verschiedenen Fraktionierungsverfahren ausführlich geschildert. Die Autoren befassen sich danach mit den in der analytischen UZ durchgeführten Flotationsversuchen und beschreiben die wichtigsten Korrekturen, die bei der Auswertung der experimentellen Kurven gemacht werden sollen. Der Sedimentationsanalyse folgt die Beschreibung jeder Komponente bzw. jedes Sedimentationsbereiches, und die Ergebnisse werden mit den chemischen und physiko-chemischen Untersuchungen verglichen.

Analog zum zweiten Teil werden auch hier die pathologischen Veränderungen der experimentellen Glockenkurven der Lipoproteide geschildert. Die Abweichungen vom Normalbild werden mit den entsprechenden Krankheiten verbunden. Die Autoren bringen einerseits die *Gofman*-Hypothese über den Zusammenhang zwischen der *Gofman*-Komponente und Atherosklerose zum Ausdruck, andererseits jedoch in diesem Teile auch die wohlbekannte Kritik gegen diese Hypothese.

Die im Rahmen des Serumspektrums und der flotierenden Lipoproteide bearbeitete Monographie ist ein wichtiger Beitrag besonders für Biochemiker, für experimentelle Mediziner, wie auch für manche Kliniker, die sich mit diesen Themen befassen. Dank der ausführlichen und fast erschöpfenden Bearbeitung des Problems und dank der einfachen und klaren Darstellung kann diese Monographie auf ihrem Spezialgebiete als Testbuch dienen.

M. Gehatia (Frankfurt a. M.)

Die Hefen, Band 1: Die Hefen in der Wissenschaft. Herausgegeben von *F. Reiff*-Mannheim, *R. Kautzmann*-Karlsruhe, *H. Lüers*-München und *M. Lindemann*-München. XXIV, 1024 Seiten mit 130 Abbildungen und 159 Tabellen (Nürnberg 1960, Verlag Hans Carl). Preis: geb. DM 168,—.

Nach vielerlei Vorarbeiten hauptsächlich seit 12 Jahren durch *H. Lüers* und durch *H. Vogel* und nach Erscheinen mancher Teilbearbeitungen durch verschiedene Sachkenner wird hier der erste Band eines grundlegenden Handbuches über ein Forschungsgebiet vorgelegt, an welchem Wissenschaftler und Praktiker der verschiedensten Richtungen interessiert sind, man denke nur an die vielerlei Studien von Hefen und hefeartigen Pilzen der Fungi imperfecti zu Fragen der Brotbereitung, der alkoholischen Gärungen, der Gewinnung von Nähr- und Futterhefen, der Herstellung von Suppenwürzen und Vitaminkonzentraten, der Beschaffung physiologisch anzuwendender Inhaltsstoffe und vieler anderer Aufgaben. Wer auch immer sich auf einem der genannten Forschungsfelder mit Hefen beschäftigen möchte, findet hier, unterstützt durch die den einzelnen Kapiteln angehängten, sorgfältig ausgewählten Literaturlisten, einen guten Wegweiser wohl in jede der etwa auftauchenden Fragen. So kommt denn auch der Kolloidiker schon beim Gebrauch dieses ersten Bandes voll zu seinem Rechte, auch wenn er die den Anfang bildenden Abschnitte, die sich mit unserer historischen Kenntnis der Hefen und ihrer Morphologie, systematischen Bestimmung und physiologischen Verhaltensweise befassen, zugunsten der viel ausführlicheren Bearbeitung der physikalisch-chemischen Grundlagen, des Stoffwechsels und der therapeutischen Bedeutung der Objekte zurückstellt. Hier geht ihn vor allem die Behandlung von Fragen, wie osmotischer Druck, C_H, Permeabilität und die vielfältig und nicht nur von der elektrischen Ladung beeinflußte Flockung, die sogen. Bruchbildung, an. Die Abschnitte über die Chemie der Hefen gliedern sich einerseits nach Verbindungsgruppen der Mineralstoffe, Proteine und Aminosäuren, Nucleoproteide und Nucleinsäuren nebst Spaltprodukten, Porphyrine, Lipide s. lat., Wirkstoffe, Enzyme und Vitamine, andererseits nach entsprechenden Ausführungen über den Stoffwechsel aller dieser Gruppen. Ein dritter Hauptteil befaßt sich endlich mit ernährungsphysiologischen Fragen (Verdaulichkeit, Verwertung der Inhaltsstoffe der Hefen durch Mensch und Tier) und therapeutischen Untersuchungen von Hefepräparaten und ihrer Bedeutung in der präventiven Medizin und in der Therapie. So liegt der besondere Charakter des Werkes in der gut gelungenen Synthese morphologisch-biologischer und physiologischer, chemischer und kolloidchemischer, ernährungsphysiologischer, pharmazeutischer und therapeutischer Forschungsergebnisse an Hefen, so daß sich die Darstellung zu einer umfassenden Zusammenschau mit scharfen Umrissen rundet, welche sowohl dem Forscher beim Deuten von Experimentalergebnissen, als auch dem Techniker bei auftauchenden Fragen nicht nur von Grenzgebieten durch den Reichtum der mitgeteilten Details eine wirksame Hilfe ist. Da es trotz der heranzuziehenden Vorarbeiten der Literatur heute kaum noch einem Forscher möglich sein wird, ein solch weites Gebiet bis in letzte Details nach dem Stande unseres Wissens zu überblicken und kritisch zusammenzufassen, haben die vier Herausgeber des Werkes sich der *Zusammenarbeit mit 28* zu Beginn des Bandes namentlich und mit ihren Instituts-Adressen aufgeführten *Sachkennern* als Bearbeitern jeweils bestimmter Themen versichert, von denen drei in Frankreich, je einer in den USA und in Österreich wirken. Der geschickten Zuteilung dieser Mitarbeiter ist es ebenso wie der sorgfältig durchdachten Gesamtgliederung des Bandes zu danken, daß kaum wesentliche Wiederholungen bei bestimmten Sachverhalten oder störende Doppelbearbeitungen vorkommen. Dem schnellen Auffinden bestimmter Sachgegenstände dient neben einer sehr ausführlichen Inhaltsübersicht ein den Band auf 29 zweispaltigen Seiten beschließendes Register. Unerfüllt bleibt dagegen der Wunsch eines Autorenverzeichnisses am Schlusse. Im ganzen ist der sauber ausgedruckte Band vorzüglich geeignet, terminologische Klärungen zu erleichtern und zwischen einander widersprechenden Auffassungen in der Literatur versöhnend zu vermitteln, nicht zuletzt auch hinsichtlich mancher Fragen des chemischen Auf-

baues der Hefen und gewisser methodischer Untersuchungsverfahren (Elektronenmikroskopie, Papierchromatographie und -elektrophorese). So müssen wir für die Zusammenfassung des wissenschaftlichen Standes der Hefeforschung dankbar sein und werden dem das Werk abschließenden Bande, der die technischen Belange bei den Hefen zum Gegenstande haben soll, mit großer Spannung entgegensehen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

S. Boström: **Kautschuk-Handbuch, 2. Band.** 568 Seiten mit 361 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (Stuttgart 1960, Berliner Union GmbH). Preis: geb. DM 140,—.

F. E. Brauns and *D. A. Brauns*: **The Chemistry of Lignin, Supplement Vol. Covering the Literature for the Years 1949–1958.** X, 804 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Academic Press Inc. Publ.). Preis: geb. $ 18.00.

H. G. Bueren-Eindhoven: **Imperfections in Crystals.** XVIII, 676 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und einigen Tabellen (Amsterdam 1960, North-Holland Publ. Co.). Preis: geb. hfl. 55.—.

W. Foerst-Heidelberg: **Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band III.** 322 Seiten mit 4 Abbildungen und 67 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 18,—, brosch. DM 14,50.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. völlig neu bearbeitete Auflage – Schwefel – Teil B – Lieferung 2 – System Nr. 9. XXXVIII, S. 373–1130 mit 146 Abbildungen und einigen Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 466,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. völlig neu bearbeitete Auflage. Lithium – Ergänzungsband – System Nr. 20. XXXVIII, 525 Seiten mit 73 Abbildungen und einigen Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 325,—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. völlig neu bearbeitete Auflage, Quecksilber – Lieferung 1 – System Nr. 34. XVII, 466 Seiten mit 53 Abbildungen und einigen Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: kart. DM 283,—.

O. Herterich-Ulm: **Wasser als Löschmittel – Anwendung und Technik im Brandschutz.** XII, 236 Seiten mit 98 Abbildungen und einigen Tabellen (Heidelberg 1960, Dr. Alfred Hüthig Verlag). Preis: geb. DM 28,—.

Ch. Hodgman-Cleveland: **Handbook of Chemistry and Physics, 42. Auflage.** XXV, 3481 Seiten (Cleveland 1960, Chemical Rubber Publishing, Vertrieb für Deutschland: Verlag Chemie, Weinheim). Preis: geb. $ 12.00.

Ch. D. Hodgman-Cleveland: **Tables for Identification of Organic Compounds. Supplement to Handbook of Chemistry and Physics.** VII, 241 Seiten (Cleveland 1960, Chemical Rubber Publishing). Preis: geb. $ 7.00.

XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Band 1. 342 Seiten mit 111 Abbildungen und 49 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM38,—.

XVII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Band 2. 426 Seiten mit 239 Abbildungen und 63 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM45,—.

G. V. Jacks, R. Tavernier, D. H. Boalch: **Multilingual Vocabulary of Soil Science.** XXIII, 430 Seiten (Rom 1960, FAO Editorial Liaison). Preis: geb. $ 4.50.

T. Levring-Göteborg: **Botanica Marina, Vol. II, Fasc. 1/2, Oktober 1960.** 64 Seiten mit 41 Abbildungen und einigen Tabellen (Hamburg 1960, Cram, de Gruyter & Co.). Preis: brosch. DM 14,—.

I. S. Longmuir-London: **Advances in Polarography. Proceedings of the Second International Congress held at Cambridge 1959, in three Volumes, Vol. I.** XV, 407 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Oxford 1960, Pergamon Press). Preis: geb. £ 15 per set.

I. S. Longmuir-London: **Advances in Polarography – Proceedings of the Second International Congress held at Cambridge 1959 in three Volumes, Vol. II.** IX, 408–803 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Oxford 1960, Pergamon Press). Preis: geb. £ 15 per set.

I. S. Longmuir-London: **Advances in Polarography – Proceedings of the Second International Congress held at Cambridge 1959 in three Volumes, Vol. III.** VII, 804 bis 1204 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Oxford 1960, Pergamon Press). Preis: geb. £ 15 per set.

I. N. Szabó-Budapest: **Anorganische Chemie. Bd. 1.** 664 Seiten mit 34 Abbildungen (Berlin 1959, Akademie Verlag). Preis: geb. DM 67,—.

W. C. Wake: **Die Analyse von Kautschuk und kautschukartigen Polymeren.** 228 Seiten mit 43 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (Stuttgart 1960, Berliner Union GmbH). Preis: geb. DM 38,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Kordes, E. (Chem. Inst. d. Univ. Bonn). **Direkte Berechnung der Ionenradien allein aus den Ionenabständen.** (Naturwiss. **47**, 463, 1960.)

Nach Angabe einer empirischen Beziehung für Ionenpaare mit gleicher Edelgasschale werden Berechnungsergebnisse für eine Reihe von Alkali- und Erdalkalihalogeniden tabelliert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Matschat, Kl. (Max-Planck-Inst. f. Strömungsforsch., Göttingen). **Über Zellularströmungen.** (Naturwiss. **47**, 507–512, 1960.)

Ausgehend von *H. Bénards* Konvektionsströmung an Flüssigkeiten mit instabiler Dichteschichtung und Flüssigkeitsströmungen zwischen rotierenden koaxialen Zylindern behandelt der Bericht Erscheinungen, bei welchen in geschichteten Flüssigkeiten das Strömungsfeld in regelmäßige, lückenlos aneinanderschließende Zellen zerfällt, welche von nicht-durchströmten Flächen begrenzt werden. Erstrebt wird ein Einblick in Ursachen und Mechanismus der Vorgänge unter Heranziehung neuerer Arbeiten zur Analyse ungenügend erkannter Einzelerscheinungen. Nach mathematischer Begründung ihrer Entstehung in thermisch instabilen Schichten und Betrachtung von Größe und Form der *Bénard*-Zellen wird die mathematische Beschreibung des anderen Typus zwischen rotierenden Zylindern abgehandelt. Weitere Abschnitte befassen sich mit nicht-stationären und turbulenten Zellularströmungen mit erhöhter *Ray-*

leigh-Zahl über den kritischen Wert hinaus, mit Transportvorgängen bei den Strömungsgeschehen, mit neuen Experimenten gesetzmäßiger Richtung der *Bénard*-Strömungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Physikalische Chemie

de Rosset, A. J. (Universal Oil Products Co., Des Plaines, Ill. USA). **Handhabung industrieller Gasströme bei hohen Drucken. Diffusion von Wasserstoff durch Palladiummembranen.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 525–528, 1960.)

Die Durchlässigkeit von Palladium-Membranen für Wasserstoff ergibt interessante Möglichkeiten für die Trennung von Industriegas im großen Maßstab. Die Hochdruckverfahren setzen sich in der Praxis immer mehr durch, und Hochdruck-Diffusionswerte für die verwendeten Gase und Dämpfe sind für die Ausarbeitung von Verfahren erforderlich. Es zeigt sich, daß bei sehr hohen Drucken und bei 850° F Wasserstoff durch eine 0,0008 Zoll starke Pd-Membran diffundiert, proportional der 0,8fachen Differenz zwischen Druck des eingespeisten Gases und Druck des Niederdruckgases. Diese Abhängigkeit ist ähnlich der Löslichkeit des Wasserstoffs im Palladium, und der Diffusionsbetrag entspricht dem *Fick*schen Diffusionsgesetz. Bei niedrigen Drucken ist dagegen die Diffusion dem Druckverlust linear proportional, was anzeigt, daß die Wirkung der Oberfläche überwiegt. Es werden nun Gleichungen entwickelt, die Beziehungen zwischen Diffusionsbetrag und Druck, Zusammensetzung des Speisegases und Mitnahme normalerweise nicht diffundierender Komponenten herstellen. Die Angaben sind wertvoll für die Berechnung von Wasserstoffseparations- und Reinigungsproblemen. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Krishnamurti, K. und *W. F. Mirza* (Chem. Lab., of Sci., Baghdad Univ., Irak). **Beziehungen zwischen Löslichkeit und Absorptionsspektren wenig löslicher Salze.** (Naturwiss. **47**, 493–494, 1960.)

Ergänzend zu Bestimmungen auf Grund elektromotorischer Kräfte und Leitfähigkeit werden zwei weitere Verfahren mitgeteilt. Das erste gründet sich auf eine Beziehung zu der Grenzzunahme des Volumens beim Mischen zweier verdünnter wäßriger Elektrolytlösungen im Augenblick der Niederschlagsbildung, während das andere auf einer neuen Technik der Papierchromatographie beruht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rushton, J. H. (Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Das Mischen.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 543 bis 544, 1960.)

Ein nicht unwesentlicher Teil der chemischen Technik wird von dem Gebiet des Mischens von flüssigen und festen Stoffen gebildet. Besondere Beachtung fand in der letzten Zeit das Gebiet des Zweiphasen-Mischens. Es wird nun eine Zusammenstellung der Arbeiten über die Themen: Flüssig/flüssig-Mischen, Flüssig/flüssig-Extraktion, Mischen von Gasen und Flüssigkeiten, Lösen, Mischen von Festkörpern und Flüssigkeiten, Schlierenbildung, Durchflußreaktoren, viskose und nicht-*Newton*sche Flüssigkeiten, Axiales Mischen und Selbstmischen auf dem Transport in Pipelines und Mischen von trockenen Feststoffen gegeben, die alle wichtigen neueren Arbeiten auf diesen Gebieten erfaßt. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Roughton, F. J. W. (Dept. of Colloid Sci., Cambridge, Großbritannien). **Diffusion durch Membranen mit nachfolgender Diffusion unter schneller irreversibler Immobilisierung in einem anderen Medium.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1085–1094, 1960.)

Das für viele biologische Prozesse wichtige Problem der Diffusion aus einem Medium I in ein Medium II, wobei die in II eindiffundierenden Moleküle durch eine schnelle und irreversible Reaktion festgehalten werden, war bereits früher mathematisch behandelt worden. In der vorliegenden Arbeit wird die Theorie derartiger Prozesse auf den Fall ausgedehnt, daß die beiden Medien durch eine Membran mit endlicher Permeabilität voneinander getrennt sind. Dabei werden die beiden Fälle eines begrenzten und eines unbegrenzten Vorrates an diffundierender Substanz im Medium I berücksichtigt. Die Berechnungen werden für die Modelle der ebenen Schicht, des Zylinders und der Kugel durchgeführt. *H. Lange* (Düsseldorf)

Schwabe, K. und *H. Dahms* (Zentralinst. f. Kernphys., Rossendorf b. Dresden). **Untersuchung des Ionenaustausches an Glaselektroden in alkalischen Lösungen mit Radioisotopen.** (Naturwiss. **47**, 351–352, 1960.)

Verschieden abgewandelte Versuche über den an der Oberfläche einer gewässerten Glaselektrode stattfindenden Ionenaustausch zeigen mindestens bei hohem p_H-Wert den Austausch von H^+ im Glas gegen Na^+ der Lösung, auch wenn sich das potentialbestimmende Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche sofort, die Gleichgewichtskonzentration des Na^+ durch Eindiffundieren in die Quellschicht allmählich einstellt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Stanienda, A. (2. Chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Über anodische und kathodische Strom/Spannungskurven von Cyaninfarbstoffen an Metallelektroden.** (Naturwiss. **47**, 353–354, 1960.)

Anodische Kurven werden mit Pt-Draht in 0,1 m-$NaClO_4$/Acetonitril, kathodische mit Hg-Tropfelektrode z. B. in 0,1 m-Li-Acetat/ und 0,2 m-Li-Methylat/Methanol erhalten. Die Bedingungen, unter denen eine Reihe von Cyaninfarbstoffen Elektronen an Metallelektroden abgeben oder von ihnen aufnehmen, sind zusammengestellt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Stigter, D. (Western Regional Res. Labor., Albany, Cal., USA). **Wechselwirkungen in wäßrigen Lösungen. 3. Mitt.: Über die statistische Thermodynamik von Kolloidelektrolyten.** (J. Physic. Chem. **64**, 838–842, 1960.)

Die Thermodynamik kugelförmgier Kolloidelektrolytteilchen wird auf der Grundlage des *Donnan*schen, des *Debye-Hückel*schen und des *Gouy-Chapman*schen Modells diskutiert. Bei Berechnung der Virialkoeffizienten für den osmotischen Druck und für die Verteilung eines Salzes nach den drei Modellen ergeben sich Werte, die mit steigender Ladung der Kolloidteilchen stark divergieren. Da das *Gouy-Chapman*sche Modell am wenigsten an einschränkende Annahmen gebunden ist, werden die Abweichungen den beiden anderen Modellen zugeschrieben. Beim *Gouy-Chapman*-Modell besteht die am meisten ins Gewicht fallende Fehlerquelle in der Annahme, daß die mittlere potentielle Energie zwischen 3 in Wechselwirkung tretenden Ionen paarweise additiv sei.

H. Lange (Düsseldorf)

Stigter, D. (Western Regional Res. Labor., Albany, Cal., USA). **Wechselwirkungen in wäßrigen Lösungen. 4. Mitt.: Lichtstreuung von Kolloidelektrolyten.** (J. Physic. Chem. **64**, 842–846, 1960.)

Es wird eine exakte Theorie für die Lichtstreuung eines hochgeladenen Kolloidelektrolyten entwickelt. Die Ableitung geht aus von einer bekannten Beziehung zwischen der Lichtstreuung und den thermodynamischen Eigenschaften der Lösung. Nach Einführung der in der 3. Mitt. (s. vorst. Ref.) erhaltenen thermodynamischen Ausdrücke in einem *Donnan*-Membransystem wird eine Gleichung für die Lichtstreuung als Funktion der Größe und Ladung der Kolloidteilchen und der effektiven Ionenstärke der Lösung erhalten. Die Gleichung gilt nur bei Abwesenheit von Depolarisation und Dissymmetrie. Die Theorie wird auf Literaturdaten an Rinderserumalbumin angewandt. Ferner wird sie mit neueren theoretischen Behandlungen anderer Autoren verglichen.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Anorganische Chemie

Kallistratos, G., A. Pfau und *B. Ossowski* (Max-Planck-Inst. f. Tierzucht, Mariensee, über Neustadt a. Rbge.). **Fluoreszenzreaktion von Europium mit α-substituierten Pyridin- und Chinolinverbindungen.** (Naturwiss. **47**, 468–469, 1960.)

Versuche mit wäßriger Lösung von $EuCl_3$ und alkalischer Lösung verschiedener Sprühreagenzien ergeben bei objektiver Auswertung der Papierchromatogramme mit geeignetem Fluoreszenzspektralphotometer zwischen 300 und 700 mμ und des daneben aufgenommenen Absorptionsspektrums eine doppelte Charakterisierung der Verbindung, deren Anwendung bei Prüfung verschiedener seltener Erden eine Verwechslung praktisch ausschließt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Klein, E. (Wissenschaftl.-Photogr. Lab. d. Agfa AG., Leverkusen). **Das Silber in der Photographie.** (Metall **14**, 682–684, 1960.)

Besprochen werden der Aufbau und die Wirkungsweise photographischer Emulsionen, in denen Halogensilbermikrokristalle mit Korndurchmessern zwischen 0,2 bis 1,0 μ enthalten sind.

F. Peters (Hagen/W.)

d) Organische Chemie

Bauer, K., W. Kaufmann und *H. A. Off* (Biochem. Lab., Farbenfabriken Bayer A. G., Wuppertal-Elberfeld). **Enzymatische Synthese von α-Phenoxypropionyl-6-aminopenicillansäure.** (Naturwiss. **47**, 469, 1960.)

Papierchromatographischer Nachweis der Identität des enzymatisch dargestellten Penicillin in einem Phosphatpuffer-Diäthyläthersystem mit dem nicht-enzymatisch acylierten Präparat.-Vgl. auch die andere Mitt. beider Verf. über enzymatische Spaltung und Resynthese von Penicillin (ebend. 474–475). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hummel, D. u. *C. Schneider* (Inst. f. physik. Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln). **Block- und Pfropfpolymerisationen an Polymethylmethacrylat unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gammastrahlung.** (Kunststoffe **50**, 427–431, 1960.)

Durch Bestrahlung mit einer ^{60}Co-Strahlenquelle werden Pfropf- und Blockpolymerisate mit Polymethylmethacrylat-Rückgrat und Polyacrylnitril- oder Polymethacrylat-Seitenketten hergestellt und ihr Verhalten gegen Lösemittel untersucht. Die erhaltenen Polymeren wurden außerdem IR-spektroskopisch untersucht.

A. Giller (Wiesbaden)

Plempel, M. (Bot. Inst. d. Univ. Köln). **Die Darstellung eines kristallinen Benzoesäure-Esters der Sexualstoffe von Mucor mucedo.** (Naturwiss. **47**, 472, 1960.)

Aus chromatographisch einheitlichem Glucosegemisch wird durch das beschriebene Verfahren ein Gamonester vom Schmelzpunkt 39–41° dargestellt und im Verhalten beim Verseifen und weiterer Verarbeitung bis zum Testen der Sexualreaktion beschrieben. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

e) Mineralogie und Kristallographie

Graf, L. u. *H. R. Lacour* (Max-Planck-Inst. f. Metallforschg. Stuttgart). **Zum Problem der Spannungskorrosion homogener Mischkristalle.** (Z. Metallkde. **51**, 152–159, 1960.)

Als Ursache für die Spannungskorrosion bei Messing unter Ammoniakeinwirkung wurden folgende Vorgänge erkannt: erhöhtes Reaktionsvermögen der Korngrenzen und Fließbereiche infolge der Mischkristalleffekte, Auftreten eines elektro-chemischen Prozesses in Spalten und Rissen durch Bildung kathodischer Bereiche aus Kupferoxid infolge Zerfalls des primär entstandenen Kupfertetrammins bei Abnahme der Ammoniakkonzentration. *F. Peters* (Hagen/W.)

Kern, W., J. Davidovits und *K. J. Rauterkus* (Organ.-chem. Inst., Univ. Mainz). **Über die orientierte Aufwachsung von Diol-oligo-urethanen auf verstreckter Polyamidfolie.** (Naturwiss. **47**, 538–539, 1960.)

Die *Epitaxie*-Versuche machen den Einfluß ähnlicher Gitterstruktur von Trägermaterial und aufgewachsener Substanz wahrscheinlich, insofern verstreckte Folien anderer Zusammensetzung den Effekt nicht geben. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kleber, W. und *L. Ickert* (Miner.-petrogr. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Unterscheidung optischer Antipoden durch orientierte Aufwachsungen.** (Naturwiss. **47**, 539, 1960.)

Die Versuche mit Spiegelbildisomeren ermöglichen schon mit geringen Substanzmengen die Unterscheidung optischer Antipoden durch den Ausfall der Epitaxie, d. h. eine Unterscheidung von d-, l- und dl-Campher nach Orientierung beispielsweise auf (001)-Glimmer oder D(—)- und L(+)-Alanin auf (001)-Baryt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Schüller, E. und *S. Amelinckx* (Centre d'étude de l'énergie nucléaire, Mol, Belgien). **Elektronenmikroskopische Beobachtung von Dislokationen an Fluorid.** (Naturwiss. **47**, 491–92, 1960.)

Dislokationen werden nachgewiesen an Elektronenmikrogrammen von Einkristallen des Calciumfluorid mit Filmebene parallel (111) nach der Methode von *P. O. Hirsch* et al. an Metallen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Trojer, F. (Österr.-Amerik. Magnesit A. G., Radentheim, Kärnten, Österreich). **Eskolait in Glasschmelzen.** (Mikroskopie, Wien, **15**, 12–14, 1960.)

Das von *O. Kouro* und *Y. Vuorelainen* (Amer. Miner. **43**, 1098–1106, 1958) entdeckte Mineral Cr_2O_3, das sie nach einem finnischen Mineralogen benannten, kann in Glasschmelzen vorkommen, wenn Chromit von einer solchen unter Bildung von Eskolaittafeln verdrängt wird, die oft nahezu parallel (111) des Chromits orientiert werden. Mit Ölimmersion erblickt man einen Eskolaitrasen auf dem entlang seiner schlechten Spaltbarkeit parallel (111) aufgelösten Chromit.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Allan, J. H. (Oral Path. Dept., Univ., Sheffield, Großbritannien). **Kristallit-Orientierung im Zahnschmelz.** (Naturwiss. **47**, 376–377, 1960.)

Die polarisationsoptischen Befunde lassen auch in der oberflächlichen Zone des Hundezahns wie beim Elefanten und beim Menschen eine Orientierung der Leptonen erschließen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Arisz, A. (Univ. Groningen, Holland). **Symplasmatischer Salztransport in Vallisneria-Blättern.** (Protoplasma **52**, 309–343, 1960.)

Die Einleitung dieser Zusammenfassung zweier Berichte vor dem 9. Internationalen Botaniker-Kongreß in Montreal/Canada (1959) bespricht kurz andere dort vorgetragene Arbeiten von *R. N. Robertson, R. Overstreet, R. J. Helder, E. Epstein* und *C. E. Hagen*. Als mögliche Transportmechanismen durch das kontinuierlich in einem Strom die Pflanze durchziehende „Symplasma" werden verschiedene osmotische Druckstörungen, Diffusion infolge freier Energie und beschleunigte Stoffwanderung durch Plasmaströmung, Spreitung an Grenzflächen und erleichterte Diffusion behandelt. Osmotische Strömungen entfallen bei der Wasserpflanze, auch die aktivierte Diffusion scheint unwahrscheinlich, und es bleiben nur die Typen beschleunigter Bewegung im Symplasma, welche durch den strukturellen Aufbau des Systems aus orientierten Makromolekeln ermöglicht wird. In den plasmatischen *Donnan*-Systemen sind die chemisch nicht festgehaltenen Ionen durch elektromagnetische Kräfte an die Makromolekeln gebunden, was einen kontinuierlichen Austausch von Ionen (ob in neu entdeckten Organellen oder im endoplasmatischen Reticulum?) gewährleistet. Im Zusammenhang mit einem als Hypothese diskutierten „Ionenpool" im Plasma kritisch behandelt wird die Frage, ob aus nachgewiesenem Transport markierter Ionen einwandfrei auf Größe und Geschwindigkeit von Ionenwanderungen gefolgert werden darf, oder ob nicht in gewissen Fällen nur ein Teil der markierten Ionen am Transport teilnimmt. Chemische Bestimmungen der transportierten Ionen müssen über deren Ort Kunde geben. – Vgl. auch die Mitt. ähnlichen Gegenstandes in: Bull. of Res. Council of Israel, D, 8, 247–252 (1960). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Athenstaedt, H. (Tübingen, Berghof). **Die ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der Organismen.** (Naturwiss. **47**, 455, 1960.)

In allgemeinen Zügen wird auf zahlreiche Beispiele ferroelektrischen Verhaltens von Organismen hingewiesen und dieses mit Bestehen parallel bzw. antiparallel ausgerichteter, verschieden-dimensional geordneter elektrischer Dipolketten gedeutet. Zur Klärung werden systematische Versuche gefordert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Bassi, M. (Inst. of Gen. Pathol., Univ., Mailand, Italien). **Elektronenmikroskopie der Rattenleber nach Tetrachlorkohlenstoff-Vergiftung.** (Exper. Cell Res. **20**, 313–323, 1960.)

Um den Mechanismus der sonst bekannten Wirkung des oral, subcutan oder intraperitoneal verabreichten Giftes zu studieren, ist es in verschiedenen Dosen geboten worden. In Elektronenmikrogrammen werden die Quellung des Reticulums des Innenplasmas und der Mitochondrien und nachfolgende Fettablagerung in Mitochondrien und Hyaloplasma nachgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Baudisch, W. (Inst. f. Kulturpflanzenforsch. d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin, Gatersleben, Krs. Aschersleben). **Spezifisches Vorkommen von Carotinoiden und Oxyprolin in den Speicheldrüsen von Acricotopus lucidus.** (Naturwiss. **47**, 498–499, 1960.)

Papierchromatische Analysen der einzelnen Lappen der Speicheldrüse der genannten Mücke und der Sekrete ergeben spezifische Unterschiede von Aminosäurespektren und Oxyprolin, sowie beim Vorderlappen von Vorpuppen das Vorkommen von Carotinoiden (zumeist β-Carotin).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Birkofer, L., C. Kaiser und *H. Kosmol* (Chem. Inst. d. Univ. Köln). **Zuckerester von Hydroxy-Zimtsäuren in Petunia hybrida.** (Naturwiss. **47**, 469–470, 1960.)

Von 9 bei papierchromatographischer Auftrennung der Blütenfarbstoffe isolierten Substanzen sind die R_f-Werte und die Befunde bei UV-Fluoreszenz nach Behandlung mit Ammoniak bzw. Besprühen mit basischem Bleiacetat tabelliert worden. Die gefundenen Zuckerester bilden einen natürlich vorkommenden Verbindungstyp der verbreiteten Kaffee-, Ferula- und p-Cumarsäure.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Boit, H.-G. und *W. Döpke* (Chem. Inst. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Krelagin** und **Crinalbin, zwei neue Alkaloide aus Crinum powellii.** (Naturwiss. **47**, 498, 1960.)

Durch fraktionierte Kristallisation, Chromatographie und Gegenstromverteilung werden die Auftrennung der Basen zweier definierter Gartenformen erreicht, die Alkaloide beider charakterisiert und eine stöchiometrische Formel des Crinamidin diskutiert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Braun, H. (Radiolog. Inst. d. Univ. Freiburg/Brsg.). **Elektronenoptische Untersuchungen an Zellen des Dünndarmepithels nach Röntgenbestrahlung.** (Exper. Cell Res. **20**, 267–276, 1960.)

Die nach Totalbestrahlung des Dünndarms mit 450 *r* gefundenen Reduktionen des Lamellensystems der Mitochondrien, die vakuolären Erweiterungen des endoplasmatischen Reticulums und Auflockerungen der Kernmembran werden in Wort und Bild dargestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Daniels, S. C. und *T. L. Hayes* (Donner Lab. of Biophys. a. med. Phys., Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Die innere Struktur einer Diatomee.** (Mikroskopie, Wien, **15**, 5–7, 1960.)

In Elektronenmikrogrammen werden der Chromatophor und das Zellinnere gezeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dubrauszky, V. und *G. Pohlmann* (Univ.-Frauenklinik u. Inst. f. Hygiene u. Mikrobiol., Würzburg). **Strukturveränderungen am Nucleolus von Korpusendometriumzellen während der Sekretionsphase.** (Naturwiss. **47**, 523–524, 1960.)

In der Woche stark gesteigerter Sekretionstätigkeit kommt es am Nucleolus der Drüsenzellkerne im Anschluß an Aufhellungen in dessen Bereich zu elektronenmikroskopisch nachgewiesenen Maschenstrukturen, welche als verschiedene Stadien der Substanzabgabe in das Plasma gedeutet werden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Enöckl, F. (Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. Wien). **Uranin-Fluorochromierung von Alliumzellen nach Vorbehandlung mit Ammoncarbonat.** (Protoplasma **52**, 344–375, 1960.)

Mit zunehmender Konzentration und Wirkungsdauer hemmt die Vorbehandlung in zunehmendem Maße die Anfärbbarkeit. Diese Wirkung ist am Schuppengrunde weniger auffällig als in der Mitte oder an der Spitze und hängt auch von der Schädigung der Zelle und ihrer Lage zum Schnittrande ab. Carbonat-Konzentrationen, welche Vacuolenkontraktion auslösen können, erfahren nach Fluorochromierung und Plasmolyse während nachfolgender Deplasmolyse eine Umlagerung des Farbstoffes vom Plasma in die Vakuole. Die Erscheinung tritt in wenigen Minuten auch vital durch Einwirken von 0,01–0,001 Mol Carbonat ein, wenn in ammoniakfreie Medien oder Leitungswasser übertragen wird. Den beiden Umlagerungstypen nach längerem Wässern oder nach Ammoniumcarbonateinfluß werden zwei unterschiedliche Mechanismen zugeschrieben: Bindung an Stoffwechselprodukte und *Höfler's* „Ionenfalle" (Mikroskopie **2**, 13, 1947). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Follmann, G. (Abt. f. Zellphysiol. d. Landwirtsch. Fak. d. Univ. v. Chile, Santiago, Chile). **Die Durchlässigkeitseigenschaften der Protoplasten von Phycobionten aus Cladonia furcata (Huds.) Schrad.** (Naturwiss. **47**, 405–406, 1960.)

Die Permeabilität unverletzter Plasmamembranen ist bei den Algen im Thallusverband der Flechte erhöht, die Plasmolyseform durchgängig unregelmäßig, der osmotische Wert bei Grenzplasmolyse etwa 0,4 Mol/Liter Rohrzucker.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Frey, H.-H. (Pharmak. Inst. d. Tierärztl. Hochsch. Hannover). **Möglichkeit der Desulfurierung von Thiobarbituraten im Verlauf der Extraktion mit Äther aus biologischem Material.** (Naturwiss. **47**, 471–472, 1960.)

Papierchromatische Versuche zur Klärung unerwarteter Befunde der Wirksamkeit von Ätherextraktion führen zum Vorschlag, wegen der möglichen Desulfurierung von Thiobarbituraten bei Ätherextraktion andere Lösungsmittel zu verwenden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Girbardt, M. (Inst. f. Mikrobiol. u. exper. Ther., Jena). **Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen an Polystictus versicolor. 1. Mitt.: Der Wassergehalt des Hyaloplasmas vegetativer Zellen.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **73**, 227–240, 1960.)

Durch Anwenden einer Modifikation der immersions-refraktometrischen Methode *R. Barers* auf Ausbleiben des kontrastmikroskopischen Halo-Effekts wird der hyaloplasmatische Wassergehalt wachsender Pilzhyphen bestimmt, der in enger Beziehung zur Wachstumsintensität steht und im Spitzenbereich der Zelle mit der Entfernung von der Spitze linear zunimmt und basalwärts konstant wird. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hagedorn, H. (Bot. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Blaualgen.** (Naturwiss. **47**, 430, 1960.)

Das Plasma hat außerhalb der Zellwand eine eigene Grenzschicht, Längswände sind 2-, Querwände 3schichtig, in einzelnen Septen sind Plasmodesmen erkennbar; ihr Verhalten bei der Zellteilung wird ebenso wie das Maß der Lamellen des Chromatoplasma und der Granulaketten des Zentroplasma mitgeteilt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hagedorn, H. (Bot. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Über das Plasmalemma einiger Mikroorganismen.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **73**, 211–220, 1960.)

An Objekten verschiedener systematischer Stellung wird durch Plasmolyseversuche und durch Elektronenmikrogramme ein Plasmalemma, 70 bis 140 Å dick, nachgewiesen, und morphologische Unterschiede je nach Objekt werden, wie bei Bakterien das Verhalten der Cytoplasmamembran bei der Teilung beschrieben. Auch bei Blaualgen ist eine 100 Å dicke Membran als Plasmaabschluß von der Querwand zu unterscheiden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hannan, P. J. (U. S. Naval Res. Lab., Washington, D. C., USA). **Elektrophoretische Eigenschaften der Sporen von Aspergillus niger.** (Naval Res. Lab. Report 5354/1959/; U.S.I.D.-PEX-151798; 15 Seiten.)

Nach Beschreibung (mit Maßangaben) des vibrationsfrei montierten Apparats wird die Wahl des Suspensionsmediums (meist 0,01 m-NaCl-Lösung, auf p_H 4 eingestellt) begründet und die Zusammensetzung des glucosehaltigen, mit bestimmten Anteilen verschiedener Salze dargestellten Nährmediums für den Pilz mitgeteilt. Die angestellten Versuche betreffen den Einfluß des p_H-Werts, des Anionenreinigungsmittels, des adsorbierten Rohrzuckers, der Takadiastase, mehrerer Hg-Verbindungen, der Behandlung mit NaOH von p_H 12, der Säurebehandlung und des Gefrierens auf die elektrophoretische Beweglichkeit der Pilzsporen. Aus den Versuchen folgt, daß die Sporenoberfläche großenteils von einem Kohlenhydrat gebildet wird, nach der Behandlung mit dem diastatischen Enzym wahrscheinlich Stärke, aber auch eine saure Gruppe enthält, welche neutralisiert ist, und eine durch verdünntes Alkali schwach hydrolysierte Gruppe.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hodes, M. E., C. G. Palmer und *A. Warren* (Dept. of Med., Indiana Univ. Med. Center, Indianapolis, Ind., USA). **Die Wirkung grenzflächenaktiver Agentien auf die Farbstoffpermeabilität der Plasmamembran von Ehrlich-Asciteszellen.** (Exper. Cell Res. **21**, 164–169, 1960.)

Am meisten wirksam auf die Aufnahme von 0,075% Nigrosin in isotonischer Salzlösung sind Sulfate und Sulfonate mit C_{12}- oder C_{14}-Seitenketten. Ähnlich ist die Wirkung der Nichtleiter der Reihe der Phenoxopolyoxoäthylenäthanole.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hueter, T. F. (Massachusetts Inst. of Technology, Boston, Mass., USA). **Visko-elastische Verluste in Geweben im Ultraschallbereich.** (WADC Techn. Rep. 57–706 [1958] – U.S.I.D.-PEX-151275, 63 Seiten.)

Die Einleitung bringt einen Überblick der Mechanismen des viskoelastischen Verlustes ultrabeschallter Gewebe, bei dem die Frequenzabhängigkeit von der Strukturierung des bestrahlten Mediums abhängt. Die theoretisch möglichen 5 Verlustmechanismen – nämlich eines *Voigt*-Körpers, des *Stokes*-Typs in Teilchensuspensionen, des Verlustes in Verbindung mit molekularen Prozessen, mit Hysteresis bei plastischem Fließen und des Verlustes aus elastischer Anisotropie in einem gekörnten Medium – werden eingehend diskutiert und führen zum Nachweis, daß mit zunehmender Frequenz der relative Anteil *submikroskopischer* Gewebekonstituenten um so größer wird. In einem weiteren Abschnitt über die Ultraschallabsorption der Teilchensuspensionen verschiedener Konzentration und wechselnder Grade der Wechselwirkung der Teilchen werden einige der Mechanismen weiter untersucht. In den Experimenten werden Frequenzen von 20 kHz bis 10 MHz abgestuft und eine spezielle Apparatur benutzt, welche eingehend beschrieben wird. Sie umfaßt für die niedrigen Frequenzen einen sphärischen Resonator zu Messungen an Geweben, für mittelgroße Frequenzen ein Impulsspektrometer zu Messungen an Teilchensuspensionen und -ballungen und ein Impuls-Transmissionssystem zu Bestimmungen an lebenden Geweben. Bestätigt werden Befunde der Wechselwirkung zwischen Suspensionen von Kaolinteilchen und entflockulierenden Natriumtetraphosphatteilchen (*J. Urick*, J. Acoust. Soc. Amer. **20**, 283, 1948). Ein drittes Kapitel befaßt sich mit den eigenen Versuchsmethoden (hier nähere Beschreibung der apparativen Bauteile), wobei besonders der Einfluß der Nekrose lebender Gewebe auf ihre Absorption des Ultraschalls geprüft und eine Theorie des sphärischen Resonators entwickelt wird, bei welcher der Energieverlust in Beziehung unter anderm zum visko-elastischen Kompressionsmodul gesetzt wird. Ein letztes Kapitel teilt die Absorptionsmessungen aus verschieden angestellten Versuchen an Lebergewebe, Muskeln und Gehirn verschiedener Tiere und des Menschen mit und sucht sie zu interpretieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Huger, A. und *A. Krieg* (Biol. Bundesanst. f. Land- u. Forstwirtsch., Inst. f. biol. Schädlingsbekämpfung, Darmstadt). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Virogenese von Bergoldiavirus calypta Steinhaus.** (Naturwiss. **47**, 546, 1960.)

Bei der Kapselvirose der Choristoneura-Raupen werden nach Hypertrophiren des Kernes, Einbetten von Mitochondrien in dessen Matrix und Umfließen von Fettvakuolen Virusstäbchen gebildet, die von Kapselprotein umhüllt werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Imhof, E. und *H. Schröer* (Physiol. Inst. d. Univ. Würzburg). **Über die Wirkung des Russel-Viperngiftes auf die Blutgerinnung.** (Naturwiss. **47**, 518–919, 1960.)

Die Förderung der Blutgerinnung durch *Russel*-Viperntoxine wird nach den Befunden auf eine lipoidspaltende Fermentaktivität zurückgeführt, durch welche die thromboplastischen Substanzen vorübergehend hochaktiv werden; eine proteolytische Wirkung auf den Prothrombinsymplex geht vielleicht nebenher. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kojima, M. K. (Sugashima Marine Biol. Stat., Toba-shi, Mie-ken, Japan). **Teilungsbeschleunigung von Seeigeleiern durch vitale Färbung mit Neutralrot.** (Exper. Cell Res. **20**, 565–573, 1960.)

Eier je einer Art von Temnopleuros, Anthocidaris und Strongylocentrotus ergeben nach der Färbung (1–8 Tr. 0,2% Lösung in aq. dest. zu 10 cm^3 Seewasser), Überführen nach 5–30 min in Seewasser und Befruchten eine gegen die Kontrolle verfrühte Furchungsteilung; Zentrifugieren der Eier ändert das Ergebnis nicht, wohl aber umgekehrte Reihenfolge von Befruchten und Färben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Landau, J. V. (Gen. Med. Lab., Veterans Administr. Hosp., Albany Med. Coll., Albany, N. Y., USA). **Sol/Gel-Transformationen an Fibroblasten des embryonalen Hühnchenherzens: Eine Druck/Temperatur-Untersuchung.** (Exper. Cell Res. **21**, 78–87, 1960.)

Die maximale Solbildung durch bestimmte hohe Drucke und zugeordnete gewisse Temperaturen ruft (über 20°) den Verlust der typischen Form der Zellen in der Gewebekultur hervor.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mühlethaler, K. (Lab. f. Elektronenmikrosk., Inst. f. Allg. Bot. d. ETH Zürich, Schweiz). **Die Struktur der Grana- und Stromalamellen in Chloroplasten.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 444–452, 1960.)

Beim Chromoplasma von Flagellaten und Algen wird elektronenmikroskopisch ein Lamellensystem ähnlich einem endoplasmatischen Reticulum nachgewiesen. In den durch eine Doppelmembran vom Plasma getrennten Plastiden der höheren Pflanzen sind die beiderlei Lamellen zu unterscheiden, die aus der Membranschicht der Plastiden entstehen, flach gepreßte Blasen darstellen und eine dreischichtige Membran zeigen, von welcher die Mittelschicht 35 Å mißt und wohl von Protein gebildet wird, während die beiden seitlichen, 20 Å dicken Schichten vermutlich aus Lipoiden aufgebaut werden. Zufolge des Verhaltens gegen Dichroismus und Difluoreszenz dürfte das Chlorophyll ungeordnet eingelagert sein, zufolge cytochemischer Befunde wird es an Lipoprotein gebunden sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Nakajima, H. (Dept. of Biol., Faculty of Sci., Osaka Univ., Japan). **Eigenschaften eines kontraktilen Proteins in einem Myxomyceten-Plasmodium.** (Protoplasma **52**, 413–436, 1960.)

Von Physarum-Plasmodien wird durch Extrahieren mit *Weber-Edsall*-Lösung und Verdünnen und Niederschlagen das mit Myosin B der Muskeln verglichene Protein erhalten, dessen enzymatische Eigenschaften, Löslichkeitsverhalten und Viskosität eingehend untersucht werden. Zusatz von Adenosintriphosphat verändert zum Unterschied vom Monophosphat in charakteristischer Kurve die Viskosität. Durch anorganisches Diphosphat wird sie herabgesetzt, eine durch $MgCl_2$ (nicht aber $CaCl_2$) verstärkte Wirkung; allein sind beide Salze fast ohne Einfluß. Auch zusammen mit Adenosintriphosphat wird die Beeinflussung durch beide wie durch Äthylendiamintetraessigsäure untersucht. Die Löslichkeit des isolierten Protein hängt von der K-Ionenkonzentration ab. Es wird vermutet, daß es als „plasmodiales Myosin B" die Plasmodienbewegung beherrscht. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Schneider, L. (Zentrallabor f. angew. Übermikrosk., Zool. Inst. d. Univ. Bonn). **Die Auflösung und Neubildung der Zellmembran bei der Konjugation von Paramecium.** (Naturwiss. **47**, 543–544, 1960.)

Elektronenmikroskopischer Nachweis wirklichen Umbaues von Membranen zu fädigen Elementen und umgekehrt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Schnepf, E. (Bot. Inst. Würzburg). **Kernstrukturen bei Pinguicula.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **73**, 243–245, 1960.)

Elektronenoptisch werden die Eiweißkristalloide des Kerns durch Stapel verschieden dichter Packung von etwa 65 Å dicken Lamellen gefunden; 6% der Kernoberfläche werden von $1^1/_2$ bis 3 tausend Poren bedeckt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Schumacher, G., H. Uhlig, R. Blobel, E. Mohr und *H. D. Schlumberger* (Univ.-Frauenklin. u. Biochem. Abt. d. Max-Planck-Inst. f. Virusforsch., Tübingen). **Physikalisch-chemische und biochemische Untersuchungen über Choriongonadotropin.** (Naturwiss. **47**, 517–518, 1960.)

Für gereinigte Gonadotropine aus menschlichem Harn und aus Stutenserum werden Ergebnisse der Ultrazentrifugierung, der Hochspannungs-Elektrophorese, die Sedimentationskonstanten, die mittleren Mol.-Gewichte, aber auch viele chemische Daten mitgeteilt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Siebers, A. M. (Bot. Lab., State Univ., Leiden, Niederlande). **Die Aufdeckung von Spannungsholz mit fluoreszierenden Farbstoffen.** (Stain Techn. **35**, 247–251, 1960.)

Schnitte unfixierter Zweige der Holzgewächse werden 1 Std. mit 0,2% wäßrigen Lösungen von Fluorescein, Uranin, Congorot (Merck), Anilinblau, Rhodamin B, Säurefuchsin (Brocades & Stheman), Titangelb, Magdalarot (Grübler), Coriphosphin oder Acridinorange (G. T. Gurr) behandelt und im UV untersucht. Dem Spannungsholz sekundärer Zellwände fehlt zum Unterschied anderer Sekundär- und der Primärwände die Fluoreszenz.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Teixeira-Pinto, A. A., L. L. Nejelski, J. L. Cutler und *J. H. Heller* (New England Inst. f. med. Res., Radgefield, Conn., USA). **Das Verhalten einzelliger Organismen in einem elektromagnetischen Feld.** (Exper. Cell Res. **20**, 548–564, 1960.)

Die mannigfachen Reaktionsweisen auf hochfrequente, hochgespannte elektromagnetische Felder betreffen zuerst von sich aus unbewegliche Objekte (Stärkekörner, Polystyrolkügelchen usw.), welche sich bei niedrigen wie hohen Frequenzen parallel zu den Kraftlinien einstellen. Auch eigenbewegliche Kleinorganismen stellen sich bei niedrigen Frequenzen parallel, bei hohen aber oft senkrecht zu den Kraftlinien. Auch intrazelluläre Strukturen werden gelegentlich so beeinflußt,

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Tunmann, P. und *J. Rachor* (Inst. f. Pharm u. Lebensmittelchem. d. Univ. Würzburg). **Über neue Alkaloide aus der Rinde von Aspidosperma Quebracho blanco Schlecht.** (Naturwiss. **47**, 471, 1960.)

Papierchromatographisch werden an dem mit 70% Äthanol bereiteten Rindenextrakt außer Yohimbrasäure 9 Flecken beschrieben, deren Fluoreszenz und R_f-Werte bei Gebrauch von *Macilvaine*-Puffer p_H 3 bzw. eines *Partridge*-Gemisches als Laufmittel mitgeteilt werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Weiss, L. (The John Burford Carlill Path. Lab., Westminster Med. School, London, Großbritannien). **Untersuchungen über die Zelladhäsion in der Gewebekultur. 3. Mitt.** (Exper. Cell Res. **21**, 71 bis 77, 1960.)

Nach Versenbehandlung wird an Sarkomzellen interferometrisch das Ausbleiben von Masseverlusten und von oberflächlichem Schleim wie die Wirkungslosigkeit der Ca-Behandlung auf die Adhäsion der Zellen am Glas festgestellt. Die bis 0,03 mg/ml zunehmende, dann schnell absinkende adhäsionssteigernde Wirkung des Ca auf HeLa-Zellen wird hinsichtlich der Annahme geladener Gruppen diskutiert und mit verbesserter Kontaktwirkung bestimmter Ca-Konzentrationen zwischen Zellen und Glas gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wrischer, M. (Physik.-chem. Abt. d. Inst. „Ruder Bošković", Zagreb, Jugoslawien). **Veränderungen des endoplasmatischen Reticulums pflanzlicher Zellen, verursacht durch Sauerstoffmangel.** (Naturwiss. **47**, 521–522, 1960.)

Die an Pflanzenzellen erst bei O_2-Mangel stärker ausgebildete Struktur wird am Vegetationskegel von Elodea und an Wurzelspitzen von Sinapis elektronenmikroskopisch nach Plexiglas-Einbettung nachgewiesen und genau beschrieben. Eine weitere elektronenoptische Untersuchung des Verf. (ebend. S. 522–523) befaßt sich mit Formveränderungen der Golgikörper pflanzlicher Zellen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zimmerman, A. M. (Dept. of Zool., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Physikochemische Analyse des isolierten mitotischen Apparats.** (Exper. Cell Res. **20**, 529–547, 1960.)

Außer der Wirkung verschiedener Agentien auf Lösung und Isolierung des Mitoseapparats und einer Untersuchung seiner Nucleinsäure-Zusammensetzung werden mancherlei Befunde physikochemischen Aspekts mitgeteilt. In einer verbesserten *Tiselius*-Apparatur werden elektrophoretisch 2 Maxima gefunden, deren größeres der langsamer beweglichen Komponente, deren geringeres der schnelleren Komponente entspricht. Auch die Ultrazentrifuge läßt dementsprechend 2 molekulare Kompenenten mit einem S_{20}-Wert von 3,7 bzw. 8,6 erkennen. Das Mol.-Gew. des mit Salyrgan (Mersalylsäure) gelösten Mitoseapparats ergibt sich zu 315000 ± 20000. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Davies, J. T. und *G. R. A. Myers* (Dept. of Chem. Engineering, Cambridge, Großbritannien). **Untersuchungen über die Grenzflächenviskositäten von monomolekularen Schichten.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 691–696, 1960.)

Es wird ein neues Instrument zur Messung der Grenzflächenviskosität beschrieben, das sowohl für gespreitete als auch für adsorbierte Filme an der Grenzfläche Öl–Wasser verwendet werden kann. Einige Messungen mit gespreiteten Filmen von Proteinen werden im Zusammenhang mit neueren Ansichten über die Proteinstruktur diskutiert.

Adsorbierte Filme von Cetylalkohol sowie von Natriumlaurylsulfat haben nur eine geringe Grenzflächenviskosität, gemischte Filme von Cetylalkohol und Natriumcetylsulfat jedoch eine sehr hohe. Daraus wird auf die Bildung eines zweidimensionalen Komplexes geschlossen. Im Zusammenhang hiermit wird auf die Beziehungen zwischen einer solchen Komplexbildung und der Emulsionsstabilität hingewiesen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Kutzelnigg, A. (Erlangen). **Poren in galvanischen Überzügen.** (Metalloberfläche **14**, B 33 bis B 38, 1960.)

Der vorliegende Bericht dient dem Zweck, einige mit der Porigkeit galvanischer Überzüge in Zusammenhang stehende, grundsätzliche Fragen zu klären. Nach einer kurzen Systematik der Poren wird auf verschiedene Ursachen der Porigkeit und die Methode zur Prüfung der Porigkeit eingegangen, z. B. die auto-radiographische Technik, die Messung der Durchlässigkeit abgelöster Nickelfolien für Helium und die Ferroxylprobe. Schließlich wird auf die Bedeutung der Porigkeit für den Korrosionsschutz der Überzüge hingewiesen.

F. Peters (Hagen/W.)

Reimer, L. (Phys. Inst. d. Univ. Münster/Westf.). **Elektronenmikroskopische Beobachtung von Versetzungen in elektrolytisch niedergeschlagenen Nickelschichten.** (Naturwiss. **47**, 394–395, 1960.)

Nach Besprechung der Vorbedingungen für solche Versetzungen werden sie in punkt- und strichförmiger Störung nachgewiesen. Bei intensivem Elektronenbeschuß tritt Erwärmung bis zur Rekristallisation der Ni-Schicht und ein Zusammenlaufen der Versetzungen zu Kleinwinkel-Korngrenzen ein. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Borneas, M. und *I. Băbuţia* (Phys. Lab., The Polytechnic Inst., Timişoara, Rumänien). **In Beziehung zur Oberflächenspannung.** (Naturwiss. **47**, 373, 1960.)

Der *rotationskinetische Effekt*, d. i. die Erscheinung, daß im Gebiete weit vom Siedepunkte eine in Rotation versetzte Flüssigkeit eine andere Oberflächenspannung als in Ruhe zeigt, wird hier für Benzin zwischen 16 und 18°, für Glycol zwischen 19 und 22° gezeigt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Brückner, R. (Max-Planck-Inst. f. Silicatforsch., Würzburg). **Instationäre Grenzflächenvorgänge zwischen mischbaren Flüssigkeiten.** (Naturwiss. **47**, 371–372, 1960.)

Untersucht werden Wirbelphänomene, welche beim Auftragen einer Flüssigkeit auf eine andere mit ihr mischbare durch zeitliche Änderungen der Grenzflächenspannungen an irgendeiner Dreiphasenlinie bei Abbau der Grenzflächenenergien entstehen. Der Mechanismus der Wirbelentstehung bei negativem und positivem Drehsinne wird mittels vektoranalytischer Überlegungen gedeutet. Eine weitere Mitteilung desselben Verf. (ibid. 372–373) befaßt sich mit dem gleichen Phänomen bei *partieller Mischbarkeit* der Lösungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Chessik, J. J., A. C. Zettlemoyer und *Y.-F. Yu* (Surface Chem. Labor., Lehigh Univ., Bethlehem, Pa., USA). **Freie Benetzungsenergie, Benetzungswärme und Benetzungsentropie an Graphit.** (J. Physic. Chem. **64**, 530–531, 1960.)

Aus der Differenz der gemessenen Benetzungswärmen für Graphit mit reiner Oberfläche und solchem, dessen Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht vorbedeckt war, wurden die Bildungswärmen der monomolekularen Schichten für verschiedene polare und unpolare organische Flüssigkeiten ermittelt. Hieraus wurden in Verbindung mit bekannten, aus Adsorptionsisothermen erhaltenen Werten für die freie Adsorptionsenergie bei vollständiger Bedeckung die integralen Entropien der Monoschichtbildung berechnet. Dabei wurden überraschende Resultate erhalten. In einigen Fällen war die Benetzungswärme für den mit einer Monoschicht bedeckten Graphit noch kleiner als die Oberflächenenthalpie der Flüssigkeit. Mit 1-Propanol war die Benetzungswärme für den mit einer Monoschicht bedeckten Graphit noch höher als für Graphit mit reiner Oberfläche. Die Ergebnisse können nicht mit der bekannten Thermodynamik der Adsorption erklärt werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Fowkes, F. M. (Shell Develop. Comp., Emeryville, Cal., USA). **Orientierungspotentiale von monomolekularen Schichten, die an der Grenzfläche Öl–Wasser adsorbiert sind.** (J. Physic. Chem. **64**, 726 bis 728, 1960.)

Die Potentiale ΔV an der Grenzfläche zwischen Metallen und Lösungen langkettiger Amine, Säuren und Alkohole in einem unpolaren Öl wurden nach der Methode der schwingenden Platte gemessen. Als Metalle wurden zwei Stahlsorten und Aluminium genommen. Die aus der Zeitabhängigkeit von ΔV ermittelten Adsorptionsgeschwindigkeiten sind je nach dem untersuchten System zwischen zehnmal und einigen tausendmal geringer, als man erwarten müßte, wenn sie nur durch Diffusion bestimmt würden. Die Gleichgewichtswerte für ΔV sind bei höheren Konzentrationen ungefähr ebenso groß wie die Potentiale für monomolekulare Schichten derselben Substanz an der Grenzfläche Wasser–Luft. Die Adsorptionstendenz der einzelnen Stoffe kann nach der Adsorptionsgeschwindigkeit, nach der Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption und nach der aus ΔV ermittelten Pakkungsdichte der Adsorptionsschicht beurteilt werden. Nach allen 3 Methoden ergibt sich eine übereinstimmende Reihenfolge.

H. Lange (Düsseldorf)

Good, R. J. und *L. A. Girifalco* (Convair Scient. Res. Labor., San Diego, Cal. und Nat. Aeronautics and Space Agency, Cleveland, O., USA). **Eine Theorie zur Abschätzung von Oberflächen- und Grenzflächenenergien. 3. Mitt.: Abschätzung der Oberflächenenergie von Festkörpern aus Randwinkeldaten.** (J. Physic. Chem. **64**, 561–565, 1960.)

Eine von den Autoren früher abgeleitete Theorie zur Abschätzung von Grenzflächenenergien – s. Ref. Kolloid-Z. **158**, 80 (1958) und **164**, 48 (1959) – wurde unter Einbeziehung der *Young*schen Gleichung erweitert, so daß die freie Oberflächenenergie eines festen Körpers jetzt aus Randwinkeldaten näherungsweise ermittelt werden kann. Die Theorie wird an einer Reihe von Systemen geprüft und als brauchbar befunden. Bei Systemen, bei denen Flüssigkeiten mit starker Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind, sowie bei Grenzflächen zwischen einem Metall und einer nichtmetallischen Flüssigkeit stößt die Berechnung allerdings auf Schwierigkeiten. Derartige Systeme wurden daher nicht in die Untersuchungen mit-

einbezogen. Die Theorie wird im Zusammenhang mit dem Begriff der „kritischen Oberflächenspannung", welche man durch Extrapolation der Kurve $\cos\vartheta$ gegen γ (ϑ = Randwinkel, γ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit) auf $\cos\vartheta = 1$ erhält und welche eine Annäherung an die Oberflächenspannung des festen Körpers darstellt, diskutiert.

H. Lange (Düsseldorf)

Ruch, R. J. und *L. S. Bartell* (Inst. for Atomic Res. and Dept. of Chem., Iowa State Univ., Ames, Ia., USA). **Benetzung fester Körper durch Lösungen in Abhängigkeit von der Adsorption des gelösten Stoffes.** (J. Physic. Chem. **64**, 513–519, 1960.)

An polierten Oberflächen von Platin und Chrom wurde die Adsorption von Decylamin aus wäßrigen Lösungen bei verschiedenen p_H-Werten in Abhängigkeit von der Konzentration nach einer polarimetrischen Methode bestimmt. Außerdem wurden die Randwinkel derselben Lösungen an den gleichen Oberflächen gemessen. Während an Chrom zeitlich veränderliche und daher schwer auswertbare Werte beobachtet wurden, konnten an Platin klare Ergebnisse erhalten werden. Die Adsorptionsisothermen zeigen eine Mehrschichtadsorption an. Die Randwinkel steigen bei zunehmender Konzentration erst von 0° bis 90° an, um mit weiterem Aufbau der zweiten Adsorptionsschicht wieder bis auf 0° abzusinken. Zu einer annähernd quantitativen Deutung der Versuchsergebnisse wird eine modifizierte Form der *Young*schen Gleichung vorgeschlagen, wobei die Oberfläche modellmäßig in Bereiche aufgeteilt wird, die mit Wasser, mit einer einfachen Schicht oder mit einer Doppelschicht von Decylamin bedeckt sind.

H. Lange (Düsseldorf)

Ryan, J. P., R. J. Kunz und *J. W. Shepard* (Central Res. Dept., Minnesota Mining and Manufacturing Comp., St. Paul, Minn., USA). **Untersuchung der Adsorption fluorierter Verbindungen an festen ebenen Oberflächen mit Hilfe radioaktiver Markierung. 2. Mitt.: $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2COOH$.** (J. Physic. Chem. **64**, 525–529, 1960.)

Untersucht wurde die Adsorption von

$$C_8H_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2{}^{14}COOH$$

aus Lösungen in Dekan. An Platin, Quarz und Glas findet nur physikalische Adsorption statt, an Aluminium hingegen auch Chemisorption. Unter der Voraussetzung, daß die Oberfläche bei physikalischer Adsorption mit einem dicht gepackten orientierten monomolekularen Film bedeckt ist, und daß der Flächenbedarf eines Moleküls gleich dem mit einem Film an der Grenzfläche Wasser/Luft gemessenen Wert ist, kann aus den Adsorptionsdaten der Rauhigkeitsfaktor für die adsorbierende Oberfläche berechnet werden. Für Platin, Quarz und Glas lag er in der Nähe von 1. Die Desorptionsgeschwindigkeit ist mit polaren Lösungsmitteln wesentlich größer als mit unpolaren. Sie ist ferner an Aluminium geringer als an den anderen Oberflächen. Beim Eintauchen einer mit einem physikalisch adsorbierten Film bedeckten Oberfläche in eine Lösung der gleichen, aber nichtradioaktiven Verbindung nimmt die Aktivität des Films schnell ab. Daraus ist auf einen relativ schnellen Austausch mit der Lösung zu schließen. Daß hierbei kein Abbau des Filmes stattfindet, konnte durch Randwinkelmessungen nachgewiesen werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Shafrin, E. G. und *W. A. Zisman* (U. S. Naval Res. Lab., Washington 25, D. C., USA). **Konstitutionsbeziehungen bei der Benetzung von Oberflächen mit geringer Energie und die Theorie der Retraktionsmethode zur Herstellung monomolekularer Schichten.** (J. Physic. Chem. **64**, 519–524, 1960.)

Zwischen dem Cosinus des Randwinkels ϑ und der Oberflächenspannung γ für verschiedene Flüssigkeiten an einer festen Oberfläche mit geringer Oberflächenenergie ergibt sich empirisch eine lineare Beziehung. Durch Extrapolation auf $\cos\vartheta = 1$ erhält man die „kritische Oberflächenspannung" γ_c für das Ausbreiten von Flüssigkeiten. γ_c ist eine für die Benetzbarkeit einer festen Oberfläche charakteristische Größe. γ_c wird im allgemeinen nur von der Art und der Packungsdichte der Atome und der Radikale in der äußersten Oberflächenschicht bestimmt. Hierüber bestehen gewisse Gesetzmäßigkeiten, die im einzelnen aufgeführt und in einem Diagramm anschaulich zusammengestellt werden. Der niedrigste Wert von γ_c, nämlich 6 dyn/cm, wird erhalten, wenn die Oberfläche mit dicht gepackten CF_3-Gruppen besetzt ist. Atome oder Radikale, die unterhalb der äußersten Schicht von Atomen liegen, haben nur dann einen Einfluß auf γ_c, wenn sie eine Bildung von Ionen oder nichtkompensierten Dipolen in der Oberflächenschicht verursachen. Die oben angedeuteten Beziehungen zwischen $\cos\vartheta$ und γ spielen eine Rolle bei der Herstellung monomolekularer Schichten auf einer festen ebenen Unterlage durch Herausziehen aus einer Lösung der filmbildenden Substanz (Retraktionsmethode). Da diese Methode nur möglich ist, wenn die Unterlage beim Herausziehen von der Flüssigkeit nicht benetzt bleibt, muß das Lösungsmittel so gewählt werden, daß $\gamma > \gamma_c$ ist, wobei γ_c sich auf die filmbedeckte Oberfläche bezieht. Das Verhalten „autophober" Flüssigkeiten erklärt sich in analoger Weise dadurch, daß bei ihnen γ größer ist als γ_c für den eigenen adsorbierten Film.

H. Lange (Düsseldorf)

van Voorst Vader, F. (Unilever Res. Labor., Deltaweg, Vlaardingen, Niederlande). **Adsorption von Tensiden an der Grenzfläche flüssig/flüssig. Teil 1.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1067–1077, 1960.)

Die Adsorption von Tensiden aus wäßrigen Lösungen an der Grenzfläche Lösung/Luft oder Lösung/organische Flüssigkeit hat im allgemeinen in einem gewissen Konzentrationsbereich unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration c_k einen praktisch konstanten Wert, der als „Sättigungsadsorption" bezeichnet wird. Für Lösungen, die ein Aniontensid und gleichzeitig ein nichtgrenzflächenaktives Salz mit dem gleichen Kation enthalten, wird mit Hilfe der *Gibbs*schen Adsorptionsgleichung abgeleitet, daß die Sättigungsadsorption von der Kationenkonzentration unabhängig ist. Diese Folgerung wird durch Grenzflächenspannungsmessungen mit mehreren Aniontensiden bestätigt. Die Theorie läßt ferner die Grenzflächenspannung im Sättigungsbereich zu, welche ebenfalls mit den experimentellen Befunden im Einklang steht. Die Sättigungsadsorption wird beeinflußt durch die Art des Gegenions, der hydrophilen Gruppe des Tensids und die Art der organischen Flüssigkeit. Mit K-Ionen ist die Sättigungsadsorption größer als mit Na-Ionen. Sie ist ferner um so höher, je größer die Grenzflächenspannung zwischen reinem Wasser und der organischen Flüssigkeit ist. Für den Ein-

fluß der hydrophilen Gruppe ist im wesentlichen deren Hydratation maßgebend. Die hydrophobe Gruppe hat praktisch keinen Einfluß auf die Sättigungsadsorption. Es bestehen weitgehende Ähnlichkeiten zwischen der Adsorptionsschicht bei Sättigung und den bekannten flüssig-kondensierten monomolekularen Schichten.

H. Lange (Düsseldorf)

van Voorst Vader, F. (Unilever Res. Labor., Deltaweg, Vlaardingen, Niederlande). **Adsorption von Tensiden an der Grenzfläche flüssig-flüssig. Teil 2.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1078–1084, 1960.)

Die im Teil 1 (s. vorst. Ref.) beschriebenen Untersuchungen wurden auf Tenside mit mehreren hydrophilen Gruppen sowie auf Mischlösungen zweier Tenside mit unterschiedlicher hydrophiler Gruppe ausgedehnt. In der Zunahme der von einem Molekül bei Sättigungsadsorption eingenommenen Fläche im Vergleich zu Tensiden mit einer einzigen hydrophilen Gruppe äußert sich die gegenseitige Beeinflussung der Hydratation der gleichzeitig in der Grenzfläche vorhandenen hydrophilen Gruppen. Insbesondere erfolgt eine gegenseitige Stabilisierung der Hydratation, wenn zwei Gruppen zusammenkommen, von denen die eine eine größere, die andere eine kleinere Protonenaffinität als Wasser hat.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Dewhurst, D. J. (Physiology Dept., Univ. of Melbourne, Victoria, Australien). **Konzentrationspolarisation in Systemen aus einer ebenen Membran und einer Lösung.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 599 bis 605, 1960.)

Für ebene poröse Membranen, die sich in einer Elektrolytlösung befinden, werden allgemeine Gleichungen abgeleitet, welche die Konzentration als Funktion des Abstandes von der Grenzfläche und der Zeit sowie die Potentialdifferenz zwischen den Lösungen zu beiden Seiten der Membran als Funktion der Zeit bei konstanter Stromdichte angeben. Dabei werden dicke und dünne Membranen in Betracht gezogen, wobei eine Membran als „dick" bezeichnet wird, wenn die Diffusionsprozesse an beiden Grenzflächen sich gegenseitig nicht beeinflussen. Es ergeben sich Ausdrücke für die Übergangszeit, nach welcher an einer der beiden Grenzflächen die Konzentration Null wird, so daß die Stromdichte nicht mehr aufrechterhalten werden kann.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Heterogene Katalyse

Koberstein, E. (Katalys.-Lab. d. Degussa, Konstanz/B.). **Edelmetallkatalysatoren. Technische Anwendung, Forschung u. Betriebskontrolle. – Ein Überblick.** – (Metall **14**, 669–676, 1960.)

Über die technische Anwendung, Forschung und Betriebskontrolle auf dem Gebiet der Edelmetall-Katalysatoren wird an Hand von 77 Schrifttumsnachweisen ein Überblick gegeben. Besprochen werden kompakte Edelmetallkatalysatoren in Gestalt von Netzen, Körnern, kompakten Überzügen, Mohr bzw. Schwamm, kolloide Lösungen, Oxydpulver, homogene Edelmetallkatalysatoren und Trägerkontakte. Weiterhin werden Meß- und Prüfverfahren sowie die Bestimmung der Oberflächen, der Porenstruktur, der Feinstruktur, der Morphologie und die mechanischen Eigenschaften sowie die Charakterisierung der katalytisch-aktiven Oberflächen besprochen.

F. Peters (Hagen/W.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Linke, W. (Inst. f. allg. Biol. d. Humboldt-Univ., Berlin). **Wärmebewegungen beim Koazervationsprozeß.** (Protoplasma **52**, 376–384, 1960.)

An Koazervaten aus 2% Gummi arabicum/2% Gelatine/0,1 n-HCl (49,7:49,7:0.6) wird zu zeigen versucht, daß es sich bei den Versuchen nicht nur um Phasenwechsel handelt, sondern daß auch energetisch ein Verhalten vorliegt, als ob damit ein Übergang in einen neuen Aggregatzustand verbunden wäre. Die kinetische Energie der Koazervate geht in elektrostatische über, und damit kühlt sich die diese verlierende Gleichgewichtsflüssigkeit ab. Aus dieser müssen die spezifisch schwereren Koazervattröpfchen untersinken, so daß die Abkühlung vorwiegend in der Oberschicht eintritt und aus weiteren Gründen die Temperatur am Boden steigt. Die gefolgerte Energieaufnahme aus einem homogenen Milieu steht nicht in Widerspruch zum 2. thermodynamischen Hauptsatze, sofern die Koazervation als Beginn einer Aggregatzustandsänderung angesehen wird (vgl. auch das gelegentliche Auftreten „kritischer Temperaturen" bei Koazervationen).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ottewill, R. H., M. C. Rastogi und *A. Watanabe* (Dept. of Colloid Sci., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Die Stabilität hydrophober Sole bei Anwesenheit oberflächenaktiver Stoffe. 1. Mitt.: Theoretische Behandlung.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 854–865, 1960.)

Die Koagulation eines hydrophoben Soles durch große, insbesondere langkettige organische Ionen mit entgegengesetzter Ladung wird theoretisch betrachtet. Unter der Voraussetzung, daß der Radius der Solpartikeln von der gleichen Größenordnung ist wie die *Debye-Hückel*sche Länge $1/\varkappa$, wird auf der Grundlage bekannter Beziehungen für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Solpartikeln in einer Elektrolytlösung als Funktion des Grenzflächenpotentials ψ sowie für den Kollisionswahrscheinlichkeitsfaktor W eine Gleichung abgeleitet, welche W unmittelbar mit ψ in Beziehung setzt. Weitere Berechnungen mit Hilfe der *Stern*schen Doppelschichttheorie führen zu einer Gleichung für ψ in Abhängigkeit von der Konzentration c und der elektrochemischen freien Energie der Adsorption von langkettigen Ionen. Durch Eliminieren von ψ aus den beiden Gleichungen wird schließlich W als Funktion von c erhalten. Die Kurven für log W gegen log c zeigen ein Minimum, welches der Koagulation entspricht, und einen Wiederanstieg, der mit der bekannten Wiederstabilisierung unter Umladung bei höheren Konzentrationen übereinstimmt. Für die bei einem gegebenen Sol zur Koagulation notwendige Konzentration eines oberflächenaktiven Stoffes ist in erster Linie dessen freie Adsorptionsenergie maßgebend.

H. Lange (Düsseldorf)

Ottewill, R. H. und *M. C. Rastogi* (Dept. of Colloid Science, The University, Cambridge, Großbritannien). **Die Stabilität hydrophober Sole bei Anwesenheit oberflächenaktiver Stoffe. 2. Mitt.: Die Stabilität von Silberjodidsolen bei Gegenwart kationischer grenzflächenaktiver Stoffe.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 866–879, 1960.)

Die Koagulationsgeschwindigkeit eines negativ geladenen Silberjodidsols unter dem Einfluß verschiedener kationaktiver Stoffe wurde in Abhängig-

keit von deren Konzentration gemessen. Bei steigender Konzentration tritt zunächst ein Minimum der Stabilität auf, welches je nach der Art des kationaktiven Stoffes zwischen 10^{-6} und 10^{-4} Mol/l liegt. Bei weiter steigender Konzentration nimmt die Stabilität bis zu einem Maximum zu, um dann kontinuierlich bis zu einem zweiten flacheren Minimum bei der kritischen Micellbildungskonzentration abzufallen. Das zweite Minimum deutet auf eine gegenseitige Koagulation zwischen Solpartikeln und Micellen hin. Der zu dem Minimum führende kontinuierliche Abfall ist möglicherweise auf die Bildung von „Vormicellen" zurückzuführen. Die Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit der Stabilität verschieben sich mit steigender Kettenlänge und mit zunehmender Größe der polaren Endgruppe nach kleineren Konzentrationen. Die Art des Gegenions spielt nur eine geringe Rolle. Weiterhin wurde der Einfluß der Größe der Solteilchen, des pI-Wertes und der Temperatur untersucht. *H. Lange* (Düsseldorf)

Ottewill, R. H. und *M. C. Rastogi* (Dept. of Colloid Sci., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Die Stabilität hydrophober Sole bei Anwesenheit oberflächenaktiver Stoffe. 3. Mitt.: Untersuchung des Verhaltens von Silberjodidsolen bei Anwesenheit kationischer grenzflächenaktiver Stoffe durch Mikroelektrophorese.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 880–892, 1960.)

Durch Elektrophoresenmessungen wurde das ζ-Potential der Teilchen eines Silberjodidsols in Abhängigkeit von der Konzentration c zugesetzter kationaktiver Stoffe, und zwar derselben, wie sie bei den Stabilitätsmessungen in der 2. Mitt. – s. vorst. Ref. – verwendet wurden, ermittelt. In allen Fällen erfolgt mit steigender Konzentration ein Übergang von negativen zu positiven Potentialen. Die Konzentration, bei welcher die Umladung erfolgt, nimmt mit steigender Kettenlänge und mit wachsender Größe der polaren Endgruppe ab. Aus ζ als Funktion von c wurden die Kurven für die Abhängigkeit der Grenzflächenladungsdichte von c abgeleitet. Sie haben die allgemeine Gestalt von *Langmuir*-Isothermen. Aus ihrem Verlauf ergeben sich Werte für die elektrochemische freie Adsorptionsenergie im Bereich von 8 bis 11 kcal/Mol. Unter Heranziehung der in der 2. Mitt. beschriebenen Stabilitätsmessungen wurden ferner Kurven für log W gegen ζ konstruiert (W = Kollisionswahrscheinlichkeitsfaktor). Aus dem Gefälle im abfallenden Teil dieser Kurven wird in Verbindung mit den in der 1. Mitt. abgeleiteten Gleichungen die *v. d. Waals*sche Attraktionskonstante berechnet. Es werden Werte in der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-11} erg erhalten. Das Stabilitätsminimum fiel nicht in allen Fällen mit dem Ladungsnullpunkt zusammen, sondern lag manchmal bei positiven ζ-Potentialen. Das ist möglicherweise dadurch zu erklären, daß auch nach Überschreiten der Umladungskonzentration zunächst noch eine weitere Adsorption unter Orientierung der Kohlenwasserstoffketten nach außen und damit eine weitere Hydrophobierung eintritt.

H. Lange (Düsseldorf)

Schenkel, J. H. und *J. A. Kitchener* (Chem. Dept., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Eine Nachprüfung der Derjaguin-Verwey-Overbeek-Theorie mit einer kolloidalen Suspension.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 161–173, 1960.)

Mit einer Suspension von kugelförmigen, etwa 10 μ großen Teilchen von vernetztem Polystyrol, welche oberflächlich sulfoniert waren, wurden Versuche über den Einfluß von KNO_3, $CaCl_2$ und $LaCl_3$ auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und auf das ζ-Potential durchgeführt. Aus dem zeitlichen Verlauf der Sedimentation wurden die Grenzen für die stabile Dispersion, für langsame und für schnelle Aggregation abgelesen. Die zur Anwendung der Theorie der Kolloidstabilität auf die experimentellen Befunde erforderlichen Zahlenwerte für die Konstante der *London-van der Waals*schen Attraktion wurden aus optischen Daten errechnet, wobei der bei größeren Abständen mit ins Gewicht fallende Retardationseffekt mit Hilfe einer zu diesem Zweck abgeleiteten Näherungsformel berücksichtigt wurde. Für KNO_3 wird eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie unter der Annahme erreicht, daß bei diesen großen Partikeln die Aggregation nur durch ein Festhalten im sekundären Minimum der Potentialkurve erfolgt, wohingegen eine Annäherung der Partikeln bis zum primären Minimum überhaupt nicht stattfindet. Bei mehrwertigen Kationen treten Unstimmigkeiten auf, die wahrscheinlich auf experimentellen Komplikationen beruhen. *H. Lange* (Düsseldorf)

b) Emulsionen

Pilpel, N. (Physic. Chem. Dept., King's College, London, Großbritannien). **Komplexbildung und Emulsionsstabilität.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 893 bis 902, 1960.)

Die Untersuchungen gehen von der Vorstellung aus, daß die Stabilität von Wasser-in-Öl-Emulsionen eine irgendwie geartete Komplexbildung zwischen dem Emulgator und Wasser zur Voraussetzung hat. Die Stärke dieser Komplexbildung wurde in ternären Systemen aus Benzol, Wasser und einer dritten Komponente untersucht. Die letztere umfaßte Aluminium- und Magnesiumoleat als Beispiele für gute Emulgatoren für Wasser in Benzol, einige Ketone als mäßige Emulgatoren und schließlich einige Verbindungen ohne jede Emulgierwirkung wie z. B. Chloroform. In diesen Systemen wurden die dielektrische Polarisation, außerdem die Grenzflächenspannung und die Viskosität gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Wechselwirkung mit Wasser bei den Metallseifen am größten und bei den Stoffen ohne Emulgierwirkung am niedrigsten ist, während die Ketone eine Mittelstellung einnehmen. Hierin liegt eine Bestätigung für die eingangs erwähnte Vorstellung.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Kalmus, E. H. (Univ. of California, Los Alamos Scient. Lab., Los Alamos, New Mexico, USA). **Präparation von Aerosolen für Elektronenmikroskopie.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 414–418, 1960.)

Die Luftstaube verschiedener Herkunft und Zusammensetzung werden mit üblichen Sammelgeräten auf chemisch lösbaren Unterlagen (Membranfiltern) niedergeschlagen. Durch schonende Auflösung des Filtermaterials wird bei der beschriebenen Übertragungsmethode die Untersuchungsprobe in ursprünglicher Zusammensetzung festgehalten. Geringer Probenverlust stört die statistische Auswertung nicht. Die Staubteilchen selbst erscheinen bildlich ohne Filterhintergrund mit scharfen Konturen und erleichtern dadurch Vermessungen und Umrißbestimmungen. Anwen-

dung findet das Verfahren in Gewerbehygiene, Pulvermetallurgie, Metallkeramik und verwandten Industrien. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Prager, M. J., E. R. Stephens und *W. E. Scott* (The Franklin Inst., Philadelphia, Pa., USA). **Aerosolbildung aus gasförmigen Luftverunreinigungen.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 521–524, 1960.)

Bei früheren Untersuchungen wurden bei photochemischen Reaktionen von Ozon oder Stickstoffdioxid mit Kohlenwasserstoffen in relativ hohen Konzentrationen Kondensationsprodukte erhalten. Derartige Reaktionen werden seitdem für die gefürchtete „Smog"-Bildung verantwortlich gemacht. Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf Luftanalysen aus der Gegend von Los Angeles. Die angeführten Stoffe treten nun durch Auspuffgase und Industrieabgase immer in der Luft auf, allerdings in geringen Konzentrationen. In der vorgelegten Arbeit werden derartige Reaktionen nun in p. p. m.-Konzentrationen untersucht und festgestellt, daß sich Aerosole nur mit hochsubstituierten oder zyklischen Olefinen und Stickstoffdioxid in nennenswertem Maße bilden. Dies wird sofort anders, wenn Schwefeldioxid auftritt. In Gegenwart von Schwefeldioxid steigen die Aerosolausbeuten auch mit sehr einfachen Olefinen um das 100- bis 1000fache. Die im Gebiet von Los Angeles aufgefundenen NO_2- und Kohlenwasserstoffmengen genügen nach den Ergebnissen jedoch nicht, um die „Smog"-Bildung allein zu erklären. SO_2 ist als Ursache zwar denkbar, aber es ist nicht in der Lage, den „Smog" in dem tatsächlich gefundenen Ausmaß zu stabilisieren.

E. Best (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Watanabe, T. (Labor. of biophys. Chem., College of Agricult., Univ. of Osaka Prefecture, Sakaishi, Osaka, Japan). **Untersuchungen über Thixotropie. 2. Mitt.: Über die thixotrope Gelstruktur von Bentonit.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 523–527, 1960.)

Die thixotrope Gelstruktur von Bentonit wird diskutiert, und zwar auf der Grundlage der Beziehung zwischen der Gelstärke und der Konzentration, ferner der sterischen Bedingungen für die Haftstelle zwischen 2 an der Struktur beteiligten Molekeln. Dabei ist die Gelstärke durch die besondere Gruppe der Teilchen in der Struktur bestimmt, die als Struktureinheit fungiert. Diejenige Teilchengruppe, die einen wesentlichen Teil der Struktureinheit bildet, ist nicht auf eine bestimmte Art begrenzt, sondern es können verschiedene Arten solcher Gruppen in einem System koexistieren. Die Gelstärke ist jedoch durch eine bestimmte Art der Teilchengruppen bedingt, entsprechend den angewandten experimentellen Methoden. Bei der Struktur thixotroper Gele von Bentonit lassen sich zwei Typen unterscheiden, und zwar hinsichtlich der Art der Assoziation zwischen den Teilchen. Im einen Falle werden lineare Bänder als Struktureinheiten gebildet, die durch die Aneinanderreihung der Teilchen entstehen, die nur durch eine einzige Haftstelle miteinander verknüpft sind. Bei der zweiten Struktur werden lineare Bänder durch lineare Aneinanderreihung von Teilchen gebildet, die mit ihren Nachbarn 2 oder mehr Haftstellen haben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Systeme

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Bernfeld, P., J. S. Nisselbaum, B. J. Berkeley u. *R. W. Hanson* (Bio-Res. Inst., Cambridge, Mass., USA). **Einfluß der chemischen und physikalisch-chemischen Natur von makromolekularen Polyanionen auf ihre Wechselwirkung mit Human-Serum-β-Lipoproteinen.** (J. Biol. Chem. **235**, 2852 bis 2859, 1960.)

Bei p_H = 8,6 wurde die Wechselwirkung von Human-Serum-β-Lipoproteinen mit zahlreichen Sulfopolysacchariden und einigen synthetischen Polymeranionen untersucht. Die 3 möglichen Arten der Komplexbildung wurden dabei zur Struktur des Polyanions in Beziehung gesetzt. β-Lipoprotein wurde in drei verschiedenen Formen verwendet: (a) in ungereinigtem Serum, (b) nach Isolierung durch Fraktionierung in der Ultrazentrifuge und (c) nach Reinigung durch Fällung mit Amylopektinsulfat. Als Polyanionen dienten natürlich vorkommende und synthetisch sulfurierte Sulfopolysaccharide, von denen einige vorher teilweise hydrolysiert worden waren.

Durch die Reinigung des β-Lipoproteins wurde die Art der Komplexbildung nicht beeinflußt. Unabhängig von ihrer Natur sind sämtliche sulfatester- oder sulfonsäure-haltigen löslichen Polymeren zur Bildung von mehr oder weniger unlöslichen Komplexen mit β-Lipoproteinen in der Lage, vorausgesetzt, daß das Polyanion keine anderen funktionellen Gruppen als —SO_3H und —OH enthält. Durch die Gegenwart von Carboxylgruppen im Polyanion, wie z. B. in uronsäurehaltigen Sulfopolysacchariden, wird die Löslichkeit des Komplexes beträchtlich erhöht. Durch N-Acetyl- oder N-Sulfatyl-Gruppen, wie z. B. in Sulfomucopolysacchariden, wird nicht nur die Löslichkeit des Komplexes gesteigert, sondern auch die Affinität zwischen Polyanion und Lipoprotein deutlich verringert. Niedrigeres Molekulargewicht des Polyanions bedingt höhere Löslichkeit des Komplexes. Der Schwefelgehalt des Polyanions beeinflußt die Wechselwirkung nur insoweit, als eine minimale Menge von Schwefel notwendig ist, um die Komplexbildung auszulösen. Wird diese kritische Konzentration erreicht oder überschritten, so ist kein weiterer Einfluß des Schwefelgehaltes des Polyanions auf den Typus der Wechselwirkung nachzuweisen. Es besteht eine gewisse Analogie zwischen der Löslichkeit der Komplexe aus Lipoprotein und Polyanion bei p_H = 8,6 und den Bariumsalzen der Polyanionen in saurem Medium. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Boedtker, H. (Conant Lab., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Struktureigenschaften der Ribonucleinsäure des Tabakmosaikvirus.** (J. Mol. Biol. **2**, 171–188, 1960.)

Die Konfiguration der nahezu monodispersen Ribonucleinsäure (RNS) des Tabakmosaikvirus (TMV) mit einem Molekulargewicht von 2,0 $\pm$ 1 Mill. wurde bei 20° bis 25° in 0,1 mol. Natriumphosphat-Pufferlösung von p_H = 6,8 durch Bestimmung von Lichtstreuung, Sedimentation, Viskosität, Dispersion der optischen Drehung und der optischen Absorption untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die unter diesen Bedingungen stabile, teilweise helixartige Konfiguration sich hydrodynamisch

wie eine statistisch geknäuelte Polymerkette verhält. Die Kette der RNS wird kompakter, wenn die Lösungen kurz auf Temperaturen von etwa 80° erhitzt und dann schnell abgekühlt werden oder wenn sie zwei Tage lang bei 25° stehen; unter diesen Bedingungen treten keine Änderungen in Molekulargewicht oder Verteilung ein.

Der Übergang zwischen Helix und Knäuel wurde durch Messungen der Dispersion der optischen Drehung bei 21° und 71° verfolgt, wobei sich die kritische Wellenlänge von 2500 in 3100 Å veränderte, ferner durch die Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der relativen Absorption als Funktion der Konzentrationen des ein- und zweiwertigen Gegenions. Dabei fand man, daß Magnesiumionen etwa 25000mal wirksamer waren als Natriumionen hinsichtlich der Stabilisierung der helixartigen Bezirke der RNS. Jedoch wird bei Zusatz von Natriumionen zu RNS-Lösungen, die Magnesiumionen enthalten, die Stabilität der Helix nicht vergrößert, sondern sie nimmt ab. Ist das Verhältnis der Natrium- zu den Magnesiumionen hoch genug (etwa 1500), so wird die Temperatur des Helix-Knäuel-Übergangs mehr durch die Natrium- als durch die Magnesium-Ionenkonzentrationen bestimmt.

Der Übergang Helix/Knäuel wurde weiter durch Messungen des Absorptions- und des Sedimentationskoeffizienten als Funktion der Konzentration der zugefügten Natriumionen verfolgt. Die Beobachtung, daß ein deutlicher Anstieg des Sedimentationskoeffizienten mit dem Anstieg in der Hypochromizität zusammentrifft, führt zur Vermutung, daß der Konfigurationsübergang auf eine starke Änderung in der räumlichen Anordnung der Segmente der RNS-Kette zurückgeht, nicht dagegen auf örtliche Veränderungen längs der Kette. Aus der Schärfe der Verteilung der Sedimentationskoeffizienten im Bereiche des Übergangsgebietes wird geschlossen, daß sich sämtliche RNS-Molekeln aus TMV identisch verhalten, wie aus ihrer gleichförmigen chemischen Primärstruktur zu erwarten ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cann, J. R. (Dept. of Biophys., Florence R. Sabin Labors., Univ. of Colorado Med. Center, Denver, Col., USA). **Einfluß der Bindung von Ionen und anderen kleinen Molekeln auf die Proteinstruktur. 2. Mitt.: Die Bedeutung der Bindung von aliphatischer Säure und der Konvektion bei der Elektrophorese von Serumalbumin bei geringem p_H-Wert.** (J. Biol. Chem. **235**, 2810–2817, 1960.)

Die verschiedenen Spitzen, die in den Elektrophorese-Diagrammen von Serumalbumin und Ovalbumin in sauren Medien festgestellt werden, bedeuten eine einzige Reaktionsgrenzschicht, die in manchen Augenblicken durch Konvektionsströmungen modifiziert wird. Im Falle von Serumalbuminen in acetathaltigen Puffern entstehen die Reaktionsgrenzschichten infolge der Wechselwirkung des Proteins mit undissoziierter Puffersäure, und sie besitzen in manchen – jedoch nicht in allen – Diagrammen eine Feinstruktur infolge der überlagerten Isomerisationsreaktion. Bei genügend hoher Konzentration von Acetatpuffer (0,1-molar) zeigt das Diagramm des Rinderserumalbumins eine Reaktions-Grenzschicht, die sich ganz auf die Isomerisationsreaktion zurückführen läßt. Die Reaktions-Grenzschichten des Ovalbumins in acetathaltigen Medien rühren ausschließlich von den Wechselwirkungen des Proteins mit undissoziierter Puffersäure her. Die Diagramme, die Serumalbumine in NaCl/HCl-Puffer von $p_H = 4$ ergeben, enthalten Grenzschichten als Folge der Isomerisationsreaktion, wobei der Gradient der Proteinkonzentration zwischen je zwei Spitzen nicht Null werden kann. Aus den Daten der elektrophoretischen Beweglichkeit werden die Gleichgewichtskonstanten für die Bindung von undissoziierten Puffersäuren durch Serumalbumin und Ovalbumin berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chatterjee, S. N., P. Sadhukhan und *J. B. Chatterjea* (Biophys. Div., Saha Inst. of Nuclear Phys., Calcutta, Indien). **Direkte Sichtbarmachung der Hämoglobinmolekeln.** (Naturwiss. **47**, 377, 1960.)

Die Elektronenmikrogramme lassen eine Teilchenhöhe von 45–50, eine Größe in der Ebene von 55–65 Å annehmen; manche der Teilchen sind nicht gleichmäßig ellipsoidisch, sondern zeigen in der Mitte eine Einschnürung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Cleemann, J. C. u. *O. Kratky* (Inst. f. physikal. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Größe, Gestalt und Solvatation des Edestinmoleküls aus dem Studium der Röntgen-Kleinwinkelstreuung.** (Z. Naturforschg. **15b**, 525–535, 1960.)

Röntgenkleinwinkelstreuungs - Untersuchungen wurden an Edestinlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 1,4 und 0,655% durchgeführt, zunächst auf photographischem Wege, später mit *Geiger-Müller*-Zählrohr und Proportionalzählrohr. Durch Extrapolation auf die Konzentration 0 wird ein Streumassenradius von $R = 49{,}6$ Å erhalten. Als wahrscheinlichste Gestalt wurde die des Rotationsellipsoids mit den Halbachsen 48,5 und 87 Å ermittelt. Das diesem entsprechende Volumen von 860000 Å^3 läßt eine Solvatation von mehr als 100% vermuten. Durch Absolutmessung der Intensität wird ein Molekulargewicht von 324000 bestimmt, was in Übereinstimmung mit nach anderen Methoden durchgeführten Messungen steht. Das aus dieser Größe und Gestalt errechnete Reibungsverhältnis von 1,32 ist wesentlich größer als der von *Svedberg* ermittelte Wert von 1,21, Letztere Diskrepanz konnte bisher nicht geklärt werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cole, D. (The Rockefeller Inst., New York, N. Y.; Dept. of Biochem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Die Chromatographie von Insulin in harnstoffhaltigem Puffer.** (J. Biol. Chem. **235**, 2294–2299, 1960.)

Das nichtbasische Protein Insulin wurde an dem Carboxylionenaustauscherharz Amberlite IRC – 50 bei Zusatz von Harnstoff zum eluierenden Puffer bei 3 bis 5° chromatographiert. Der 0,13 m-Phosphat/7 m-Harnstoff-Puffer ($p_H = 6{,}0$) wurde verwendet, um die vielfache Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Insulin und dem Harz zu reduzieren, die durch die Rolle des Ionenaustauschers bei der Chromatographie bedingt ist. Es scheint jedoch, daß die Wasserstoffbrückenbindung ein wesentlicher Faktor bleibt, ferner, daß die Kombination von Ionenaustausch und Wasserstoffbrückenbindung zu einem verstärkten Auflösungsvermögen führen kann, das über dem des einfachen Ionenaustausches liegt. Die untersuchten Insulinpräparate enthielten nach dieser Analyse 3 verschiedene Molekelformen. Neben der Hauptkomponente wurde eine in geringem Anteil vor-

liegende Komponente festgestellt, deren Verhalten demjenigen des Desamidoinsulins entsprach, ferner ließ sich noch eine aktive Komponente nachweisen, die offensichtlich mit dem Produkt identisch war, das sich bei der Umwandlung des Insulins durch Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur ergibt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cole, D. (Dept. of Biochem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Ionenaustausch-Chromatographie von Glukagon in harnstoffhaltigen Puffern.** (J. Biol. Chem. **235**, 2300–2301, 1960.)

Glukagon wurde an Ionenaustauscherharz *Amberlite* IRC–50 chromatographiert, wobei die Eluierung mit 0,13 m-Phosphat-Harnstoff-Puffer von $p_H = 6{,}0$ durchgeführt wurde. Die Harnstoffkonzentration wurde von 6 m bis 8 m bei verschiedenen Versuchen variiert, wobei die geringere Konzentration zu einer verstärkten Retention des Glukagons führte. Wie in der Arbeit von *Staub* u. Mitarb. (J. Biol. Chem. **214**, 619, 1955) wurde auch hier kristallines Glukagon als relativ homogene Substanz festgestellt, die nur etwa 10 bis 20% an niedrigmolekularen Komponenten enthielt. Es gelang selbst an kurzen Kolonnen, Gemische aus Insulin und Glukagon erfolgreich zu trennen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Eley, D. D. u. *D. I. Spivey* (Chem. Dept., Nottingham Univ., Großbritannien). **Organische Substanzen als Halbleiter. 6. Mitt.: Proteine.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1432–1442, 1960.)

An 14 Proteinen und Polypeptiden wurde in trockenem Zustand im Vakuum die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur untersucht. Sämtliche der untersuchten Substanzen zeigten eine reproduzierbare Halbleiter-Leitfähigkeit mit relativ hohen Energie-Spalten von 2,6 bis 3,1 eV, und hohen Beweglichkeiten der Ladungsträger, 10^3 bis 10^5 $cm^2\ V^{-1}\ sec^{-1}$, wenn man die Gültigkeit der Gleichungen der Bändertheorie voraussetzt und die effektive Masse gleich dem freien Elektron setzt. Durch diese Ergebnisse werden frühere Beobachtungen an Hämoglobin bestätigt und erweitert, und der wesentliche Gesichtspunkt ist das ähnliche Verhalten so vieler Substanzen. Die Ergebnisse werden an einem Modell diskutiert, nach dem der bestimmende Prozeß die Durchdringung einer Potentialschranke durch thermisch angeregte Elektronen ist. Als Grundeinheit wird die 4π-Elektroneneinheit $> CO..HN <$ betrachtet, wobei angeregte Elektronen durch die gesamte Kette aus diesen Einheiten von der Länge l wandern mit Schranken zwischen den Einheiten (was α-Keratin-Spiralen sein können). Insgesamt gesehen haben die geordneteren Strukturen geringere $\Delta\varepsilon$- und höhere Werte der Beweglichkeit, jedoch sind die Änderungen, die z. B. durch Denaturierung bedingt sein können, klein. Die Abweichungen vom *Ohm*schen Gesetz sind ebenfalls kleiner als die von anderen organischen Halbleitern. Es wird auf die Beziehung zwischen den thermischen Energiespalten und den optischen Übergängen in der festen Substanz hingewiesen, ferner wird das Spektrum des festen Hämoglobins angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gerber, B. R., E. C. Franklin u. *M. Schubert* (Dept. of Med., New York Univ., School of Med., New York, N. Y., USA). **Fraktionierung des Nasen-Chondromucoproteins vom Rind in der Ultrazentrifuge.** (J. Biol. Chem. **235**, 2870–2875, 1960.)

Nasen-Chondromucoprotein vom Rind läßt sich in der Ultrazentrifuge in zwei deutliche Fraktionen auftrennen, von denen jede aus Protein und Polysaccharid besteht. Die in Ausbeuten von etwa 75% erhältliche leichte Fraktion besteht aus 15% Protein und 85% Polysaccharid. Sie sedimentiert als homogene Komponente und hat eine Sedimentationskonstante von 0,5 S bei unendlicher Verdünnung. Die schwere, leicht sedimentierbare Fraktion erhält man in Ausbeuten von 13%; sie besteht aus etwa 50% Protein und 50% Polysaccharid und sedimentiert vollständig bei 10000 g. Es ist nicht klar, ob die schwere Fraktion aus einer einzigen Komponente zusammengesetzt ist. Beim Abbau beider Fraktionen mit Alkali entsteht wahrscheinlich das gleiche Polysaccharid, nämlich Chontroitinsulfat A.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hershey, A. D. u. *E. Burgi* (Dept. of Genetics, Carnegie Inst. of Washington, Cold Spring Harbor, Wash., USA). **Molekulare Homogenität der Desoxyribonucleinsäure aus Phage T 2.** (J. Mol. Biol. **2**, 143–152, 1960.)

Die chromatographische Analyse mittels einer Kolonne aus basischem Protein wird zur Messung der Spaltung der Desoxyribonucleinsäure der Phage T 2 durch Rühren herangezogen. Gespaltene Moleküle lassen sich aus der Kolonne bei geringeren Salzkonzentrationen eluieren als die ursprünglichen Molekeln. Bei einer kritischen niedrigen Rührgeschwindigkeit lassen sich einige Spaltungen nahe den Zentren der Molekeln erreichen, wie sich durch den „Alles-oder-Nichts"-Charakter der ursprünglichen Änderungen im chromatographischen Verhalten und durch das Überleben der ungespaltenen Molekeln entsprechend einer Exponentialfunktion der Rührzeit zeigen läßt. In analoger Weise lassen sich Fragmente durch 3 Bruchstellen pro Molekel gewinnen, und im allgemeinen liefert Rühren während einer langen Zeit mit gegebener Geschwindigkeit eine ziemlich homogene Kollektion von Fragmenten, deren mittlere Größe geringer ist, je höher die Rührgeschwindigkeit.

Die Empfindlichkeit der Desoxyribonucleinsäure gegenüber der Spaltung durch Rühren ist stark von der Konzentration der Desoxyribonucleinsäure abhängig. Sie ist um so größer, je niedriger die Konzentration ist. Diese selbstschützende Wirkung wird stark reduziert, wenn die Desoxyribonucleinsäure durch Rühren gebrochen wird.

Durch chromatographische Refraktionierung der durch die ursprünglichen Spaltungen entstandenen Fragmente läßt sich zeigen, daß die Fragmente hinsichtlich ihrer chromatographischen Eigenschaften nicht identisch sind, hauptsächlich wegen einer kontinuierlichen Verteilung der Längen um einen Mittelwert der Halblängen herum. Ungespaltene Desoxyribonucleinsäure ist im Gegensatz dazu homogen hinsichtlich ihrer chromatographischen Eigenschaften und somit wahrscheinlich homogen hinsichtlich ihrer Molekellänge. Es wird geschlossen, daß Desoxyribonucleinsäure sich aus T 2 durch Phenol ohne manipulative Spaltung extrahieren läßt, ferner daß sie in den Phagenpartikeln in der Form von einem oder mehreren Molekeln identischer Länge vorliegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Huxley, H. E. u. *G. Zubay* (Dept. of Biophysics., Univ. Coll., London, Großbritannien). **Struktur der Proteinschale des Karotten-Mosaikvirus.** (J. Mol. Biol. **2**, 189–196, 1960.)

Der Karottenmosaikvirus (TYMV) ist ein annähernd kugelförmiger Pflanzenvirus, der einen Durchmesser von 280 bis 300 Å hat und 60% Protein und 40% Ribonucleinsäure enthält. Es wird angenommen, daß das Protein eine kugelförmige Schale rings um den Nucleinsäurekern bildet. Früher konnte durch Beugung von Röntgenstrahlen gezeigt werden, daß die Virusteilchen kubische Symmetrie besitzen müssen, und theoretische Überlegungen ergaben, daß Viren mit kubischer Symmetrie, die eine kugelförmige Proteinschale besitzen, so aufgebaut sind, daß die Proteinschale aus in einem Polyeder angeordneten Untereinheiten besteht, die entweder tetraedrische (23), oktaedrische (432) oder ikosaedrische (532) Symmetrieelemente besitzen. Nunmehr wurde TYMV im Elektronenmikroskop untersucht, wobei festgestellt wurde, daß die regulär verteilten Untereinheiten auf der Teilchenoberfläche zu erkennen sind. Offensichtlich liegen 32 solcher Untereinheiten vor, die auf oder nahe dem Scheitel eines Pentakisdodecaeders oder eines rhombischen Triakontaeders (oder anderer Polyeder, die diesen Formen nahekommen) eingeordnet sind. Hierbei handelt es sich um semireguläre Polyeder mit 532-Symmetrie, von denen das erstere 60 identische Dreiecksflächen, das letztere 30 identische rhombische Flächen besitzt; beide haben 32 Ecken, die in zwei getrennte Gruppen fallen: 12 Ecken liegen auf 5fachen Achsen und 20 auf 3fachen. Demnach nehmen die Untereinheiten 2 verschiedene Positionstypen ein und können somit von 2 verschiedenen Arten sein. Da die Untereinheiten auf Rotationsachsen liegen, müssen sie die passende Anzahl identischer Struktureinheiten haben. Diese Ergebnisse entsprechen denjenigen, die man aus den röntgenographischen Daten erhielt hinsichtlich der 532-Symmetrie, jedoch widersprechen sie der mehr spekulativen Vermutung, daß das anzutreffende Polyeder 60 Untereinheiten enthalte, die an den Scheiteln eines Dodecaeders liegen. Eine Möglichkeit zur Angleichung der röntgenographischen Ergebnisse an die hier erzielten wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Landridge, R. u. *H. R. Wilson* (Wheatstone Lab., King's Coll., London, Großbritannien). *C. W. Hooper, M. H. F. Wilkins* u. *L. D. Hamilton.* **Die molekulare Konfiguration der Desoxyribonucleinsäure. 1. Mitt.: Untersuchung einer kristallinen Form des Lithiumsalzes durch Beugung von Röntgenstrahlen.** (J. Mol. Biol. **2**, 19–37, 1960.)

Bei der Röntgenanalyse geben die Fasern der Alkalimetallsalze der Desoxyribonucleinsäure (DNS) eine Reihe unterschiedlicher Diagramme. Der Typus des Diagramms ist in erster Linie durch das Metall und die relative Feuchtigkeit um die Faser bestimmt. Die orientierten kristallinen Diagramme von Fasern des Lithiumsalzes (LiDNS) bei 66% relativer Feuchtigkeit wurden analysiert. Die allgemeine Form des Diagramms ist dieselbe wie die des Natriumsalzes (NaDNS) bei 92% relativer Feuchtigkeit. Aus dieser Form läßt sich ableiten, daß das DNS-Molekül helixförmig ist, seine Steigung 34 Å beträgt und es wahrscheinlich zwei Polynucleotid-Ketten enthält, wovon jede Kette wahrscheinlich 10 Nucleotide je Windung enthält. Diese Konfiguration ist als der B-Typus bekannt und liegt in nicht fixierten Zellkernen vor. Das Kristallgitter des LiDNS ist rhombisch, und jede Elementarzelle enthält eine Wiederholungseinheit der zwei DNS-Moleküle. Mittels eines gut ausgerichteten Röntgenstrahles konnte die Überlappung der Röntgen-Reflexe auf ein Minimum gebracht werden und 90 Reflexe wurden für die dreidimensionale Beugung erhalten. Einzelheiten werden angegeben über die experimentellen Methoden zur Herstellung von DNS-Fasern, die verwendete Röntgenapparatur, die Messung der Lage und Intensität der Röntgenreflexe und für die Darstellung von LiDNS.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Longuet-Higgins, H. C. (Univ. Chem. Lab., Cambridge, Großbritannien). u. *B. H. Zimm.* **Berechnung der Entknäuelungsgeschwindigkeit des Moleküls der Desoxyribonucleinsäure.** (J. Mol. Biol. **2**, 1–4, 1960.)

Die Geschwindigkeit der Trennung der 2 Stränge des Moleküls der Desoxyribonucleinsäure (DNS) für den Fall, daß die Helixstruktur plötzlich durch Zusatz einiger Agenzien instabil wird, die die Bindung zwischen den Basen bricht, wurde roh quantitativ berechnet. Die Gründe werden angeführt, die vermuten lassen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß die Entfaltung der Enden ist, die beschleunigt wird durch den Entropieanstieg für die Abwicklung und verzögert durch den Reibungswiderstand des umgebenden Mediums. Der Entropieanstieg wird roh aus der Anzahl der frei rotierenden Bindungen im Kettengerüst bestimmt, während der Widerstandskoeffizient sich zur bekannten Beziehung zwischen der Intrinsic-Viskosität und dem Molekulargewicht der denaturierten DNS in Beziehung setzen läßt. Als Ergebnis kommt heraus, daß die für die Dissoziation der zwei Stränge eines langen DNS-Moleküls benötigte Zeit von der Größenordnung einiger Sekunden ist, wobei die Zeit mit der 5/2 Potenz des Molekulargewichts ansteigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Malmström, G. u. *T. Vänngård* (Inst. of Biochem. and of Physics, Univ., Uppsala, Schweden). **Elektronenspin-Resonanz der Kupfer-Proteine und einiger Modellkomplexe.** (J. Mol. Biol. **2**, 118–124, 1960).

Die Elektronenspin-Resonanz-Spektren einer Anzahl von Kupferproteinen (Laccase, Ceruloplasmin, Erythrocuprein und Cu(II)-carboxypeptidase) und einiger niedrigmolekularer Komplexe wurden aufgenommen, hauptsächlich von eingefrorenen wäßrigen Lösungen. Die zur Auswertung der Spektren angewandten Methoden werden diskutiert, und die g-Werte und die Hyperfeinstruktur-Konstanten wie auch die Absorptionsmaxima der sichtbaren Spektren wurden bestimmt. Eine qualitative Theorie über den Zusammenhang zwischen den experimentellen Daten und der Bindung des Cu(II)-Ions wird angegeben. Die beobachtete Tendenz in den g-Werten und den Hyperfeinstruktur-Konstanten läßt vermuten, daß das Metall koordinativ an das N in den Proteinen gebunden ist. Das Metall in den oxydativen Enzymen (Laccase, Ceruloplasmin) scheint in einer einzigen Art koordiniert zu sein, wie aus ihren ungemein niedrigen Hyperfeinstruktur-Konstanten zu schließen ist. Dies kann im Zusammenhang stehen mit einem hohen Grad der Delokalisierung des unpaarigen Elektrons. Diese Bindung verschwindet bei der Denaturierung. Ihre mögliche Beziehung zur Oxydaseaktivität der Proteine wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Stracher, A. (Dept. of Biochem., State Univ. of New York, Coll. of Med., Brooklyn, N. Y., USA). **Spektrophotometrische Titration und UV-Differenzspektren von Myosin und Meromyosinen.** (J. Biol. Chem. **235**, 2302–2306, 1960.)

Durch spektrophotometrische Titration und die UV-Differenzspektren ergaben sich deutliche Hinweise auf die Beteiligung der Tyrosyl- und Tryptophanyl-Reste von Myosin und L-Meromyosin an Wasserstoffbrücken- oder hydrophoben Bindungen. Keine Bindung dieses Typus ließ sich für das H-Meromyosin-Fragment feststellen. Die anomalen Tyrosyl-Reste des Myosins werden bei Gegenwart von 6 m-Harnstoff-Lösung nicht normalisiert, während diejenigen in L-Meromyosin in 5 m-Harnstoff-Lösung normalisiert werden. Die Spaltung des Myosins durch Trypsin bewirkt ein Differenzspektrum nur dann, wenn die Spaltung genügend weit fortgeschritten ist, daß die Zeit zur Erzeugung von Meromyosinen ausgereicht hat. Die mögliche Bedeutung dieser anomalen Tyrosylreste für die Stabilisierung der Konfiguration, die für die enzymatische Aktivität erforderlich ist, wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Szent-Györgyi, C. Cohen u. *D. E. Philpott* (Inst. for Muscle Res., Marine Biol. Lab., Woods Hole, Mass., USA). **Fraktion I des leichten Meromyosins: Ein Helixmolekül aus Myosin.** (J. Mol. Biol. **2**, 133–142, 1960.)

Die Fraktionierung des leichten Meromyosins (LMM), das aus Myosin nach kurzer Trypsinspaltung erhalten wurde, wird beschrieben. Etwa 50% des gesamten LMM wird durch Äthanol nicht denaturiert. Dieser Anteil, Fraktion I des leichten Myosins genannt (LMM Fr. I), hat ein Molekulargewicht von etwa 120000, verhält sich bei hydrodynamischen Untersuchungen wie ein homogenes Material und wird auf Diäthylamino-substituierten Cellulose-Kolonnen als Einzelkomponente festgestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen der optischen Drehung vertragen sich mit der Deutung, daß diese Komponente des Myosins eine vollständig verknäuelte α-Helix in Lösung ist. LMM Fr. I wird weiter durch eine 430 Å-Periode durch Kleinwinkelröntgenstreuung und im Elektronenmikroskop charakterisiert. Die Struktur des Moleküls und seine Beziehung zum Myosin werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Beachell, H. C. u. *G. W. Tarbet* (Dept. of Chem., Univ. of Delaware, Newark, Del., USA). **Der oxydative Abbau von Polyäthylen. 2. Mitt.** (J. Polymer Sci. **45**, 451–459, 1960.)

An dünnen Filmen von Polyäthylen wurden Art und Umfang der atmosphärischen Oxydation bei erhöhten Temperaturen untersucht. Zur Verfolgung der Entstehung von Carbonylgruppen während der Oxydation wurde ein Gitterspektralphotometer im Bereich von 5 bis 7 μ benützt. Die Verwendung von deuterierten Polyäthylenen bildet eine Stütze für die Bildung von Aldehyden neben Ketonen während der ersten Oxydationsstufe nach der Bildung von Hydroperoxyden. Normalerweise werden die Aldehyde und einige der Ketone zu Säuren oxydiert, die mit den in anderen Reaktionen entstandenen Hydroxylgruppen unter Bildung von Estern reagieren. Verzweigte Polymere werden eher oxydiert als lineare, doch wenn letztere oxydiert werden, sind Geschwindigkeit und Ausmaß der Reaktion größer. Keiner der bekannten Mechanismen spricht dafür, daß lineare Ketten sich schnell oxydieren sollten, es ist deshalb wahrscheinlich, daß die hohe Kristallinität oder der Ordnungsgrad den Widerstand gegen Sauerstoff hervorrufen und bei Verlust dieser Ordnung Oxydation erfolgt und die schnelle Reaktion eintritt. Das Gleiche ist in verzweigten Proben zu beobachten, doch da diese schon teilweise oxydiert sind und eine geringere Kristallinität aufweisen, ist der Effekt nicht so ausgeprägt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beevers, R. B. u. *E. F. T. White* (Courtaulds Ltd., Res. Lab., Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Physikalische Eigenschaften von Vinylpolymeren. 2. Mitt.: Die Glasübergangstemperatur von Block- und statistischen Copolymeren aus Acrylnitril und Methylmethacrylat.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1529–1534, 1960.)

Die Glasübergangstemperatur von Block- und statistischen Copolymeren aus Methylmethacrylat und Acrylnitril erwies sich als empfindlich gegenüber der strukturellen Anordnung im Copolymer. Blockcopolymere haben Glastemperaturen, die zwischen denjenigen von Polyacrylnitril und Polymethylmethacrylat liegen, während die statistischen Copolymeren Glastemperaturen zeigen, die unterhalb jedes der Homopolymeren liegen. Die Ergebnisse zeigen, daß der Acrylnitril-Block zu einem beträchtlichen Ausmaß die Eigenschaften des Blockcopolymers bestimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beevers, R. B., E. F. T. White u. *L. Brown* (Courtaulds Ltd., Res. Lab., Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Physikalische Eigenschaften von Vinylpolymeren. 3. Mitt.: Streuung von Röntgenstrahlen in Block-, statistischen und gepfropften Copolymeren aus Methylmethacrylat und Acrylnitril.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1535–1541, 1960.)

Die Streuung von Röntgenstrahlen durch Pulver von Block-, statistischen und Pfropfcopolymeren aus Methylmethacrylat und Acrylnitril wurde untersucht. Die Streudiagramme für die Block- und die Pfropfcopolymeren sind ähnlich denjenigen, die für einfache Gemische aus den Copolymeren zu erwarten sind. Die Streuung durch die Methylmethacrylat-Sequenzen in Bezug auf diejenigen des Acrylnitrilanteils sind schwächer in den Pfropfcopolymeren im Vergleich zu den Blockcopolymeren gleicher Zusammensetzung. Die Röntgenstrahlenstreuung durch den Acrylnitrilanteil ist offensichtlich unbeeinflußt durch Block- oder Pfropfcopolymerisation. Statistische Copolymere zeigen eine fortschreitende Änderung im Diagramm von der Form des Polyacrylnitrils zu derjenigen des Polymethylmethacrylnitrils mit Änderung der Zusammensetzung der Copolymeren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bradbury, E. M., L. Brown, A. E. Downie, A. Elliott, R. D. B. Fraser, W. E. Hanby u. *T. R. R. McDonald* (Res. Labors., Courtaulds Ltd., Maidenhead and Coventry, Großbritannien). **Die „β-Quer-"Struktur in Polypeptiden von niedrigem Molekulargewicht.** (J. Mol. Biol. **2**, 276–286, 1960.)

Das Auftreten gestreckter Polypeptidketten, deren Richtung senkrecht zur Faserachse verläuft („β-Quer-"Strukturen) wurde bisher ausschließlich Proteinen zugeschrieben. Nunmehr wurde diese

Struktur auch in einigen synthetischen Polypeptiden von ziemlich niedrigem Molekulargewicht angetroffen, besonders ausgeprägt in Poly-β-n-propyl-L-asparaginat-Filmen, die aus der Dispersion in warmer Dichloressigsäure gewonnen waren und durch Ausstreichen während des Trocknungsprozesses orientiert wurden. Die Infrarotspektren solcher Filme, aufgenommen mit polarisierter Strahlung, zeigen, daß die C=O- und NH-Bindungen der Peptidgruppe annähernd in der Richtung der Orientierung wie in der α-Helix verlaufen. Jedoch entsprechen die Frequenzen der Banden denjenigen, die für die β-Konfiguration charakteristisch sind. Die durch Beugung von Röntgenstrahlen aufgenommenen Diagramme zeigen die charakteristischen Reflexe dieser Form. Es ist jedoch ganz deutlich, daß die Kettenrichtung senkrecht zur Faserachse verläuft, wodurch die Deutung der Ultrarotspektren bestätigt wird. Durch doppelte Orientierung von entsprechend hergestellten Präparaten wurde eine ziemlich komplette Bestimmung der Elementarzelle ermöglicht. Die monokline Zelle enthält 4 Ketten (8 Peptidreste), wobei die Gitterkonstanten gelten: a = 9,57 Å, b = 6,79 Å (Kettenachse), c = 25,08 Å; β = 96°. Wahrscheinlich ist die Raumgruppe P 2_1, und es wird vermutet, daß nicht alle Reste einander äquivalent sind. Das bedeutet, daß die Ketten in der Wasserstoffbindungen enthaltenden Faltblatt-Struktur ihre Richtung ändern (antiparalleles Faltblatt).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Case, L. C. (Chem. Engng. Dept., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Vernetzung in Polymeren. 1. Mitt.: Netzwerk-Fehler.** (J. Polymer Sci. **45**, 397–404, 1960.)

Diskussion des Problems der inaktiven Ketten in einem Polymernetzwerk. Es wird gezeigt, daß die frühere Behandlung nur eine Näherung darstellt. Strengere Behandlungsmethoden werden hier für die statistische Vernetzung von Polymeren abgeleitet, die ursprünglich entweder eine geometrische Verteilung der Molekulargewichte zeigen oder monodispers sind. Die neuen Behandlungsmethoden liefern für die Konzentration an aktiven Ketten Werte, die niedriger liegen als die nach der Näherungsmethode berechneten. Bei hoher Vernetzungsdichte und für Ketten von hohem Ausgangsmolekulargewicht liefern alle Methoden annähernd gleiche Werte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Case, L. C. u. *J. D. Atlas* (Chem. Engng. Dept., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Wasserstoff- und Deuteriumaustausch von Polypropylen.** (J. Polymer Sci. **45**, 435–442, 1960.)

Der Wasserstoff- und Deuteriumaustausch von „isotaktischem" und „ataktischem" Polypropylen wurde in Cyclohexanlösung bei Gegenwart eines weitporigen Nickel-Kieselgur-Katalysators untersucht. Die entstandenen Polymeren wurden vom Katalysator abgetrennt, gefällt, zu Filmen gepreßt und ihre Dichte und Steifheit bestimmt. Bei Vorliegen eines sterisch regelmäßigen isotaktischen Polymers wäre nach Untersuchungen an Modellverbindungen zu erwarten gewesen, daß die Racemisierung der tertiären Kohlenstoffatome in der Kette eintreten würde. Diese Racemisation des Polymers würde dann zu einem weniger „isotaktischen" Polymer führen und zu einer Abnahme von Dichte und Steifheit. Der Deuteriumgehalt des Polymers wurde durch Messung des Brechungsindex des Verbrennungswassers bestimmt. Die Austauschwerte betrugen etwa 3,0%. Würde sich dieses Deuterium insgesamt in tertiären Positionen befinden, so würden etwa 18% der tertiären Kohlenstoffatome in der Kette racemisiert. Es war jedoch keinerlei Verlust von Steifheit oder Dichte zu beobachten. Demnach konnte die Theorie der „Isotaktizität" nicht bestätigt werden. Zumindest lassen die Ergebnisse die Berechtigung dieser Theorie bezweifeln. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Farrow, G. u. *I. M. Ward* (Res. Dept., Fibr. Div., Imp. Chem. Industr. Ltd., Harrogate, Yorks., Großbritannien). **Kristallinität in Polyäthylenterephthalat: Vergleich der Untersuchungen mit Röntgenstrahlen, Infrarotlicht und der Dichtemessungen.** (Polymer **1**, 330–339, 1960.)

Die Kristallinität in orientierten Polyäthylenterephthalatfasern wurde durch Dichtemessungen, Aufnahme der Infrarotspektren und Beugung von Röntgenstrahlen untersucht. Die einzelnen Ergebnisse wurden miteinander verglichen und keinerlei Beziehung zwischen ihnen festgestellt: Die Werte aus den Ultrarotspektren sind hoch, die aus den röntgenanalytischen Untersuchungen niedrig, und die Dichtebestimmungen liegen zwischen beiden. Nach der Definition ist die Kristallinität einer Polymerfaser der relative Anteil der dreidimensional geordneten Substanz in einer Probe, was sich am direktesten durch die Röntgenanalyse ermitteln läßt. Die hier aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß sich im Falle des Polyäthylenterephthalats die Infrarotmessungen nur mit Konfigurationsänderungen in Beziehung setzen lassen, die die Ordnung innerhalb der individuellen Molekeln beeinflussen. Werden die röntgenanalytischen Ergebnisse zur Klärung der Kristallinität herangezogen, so ergibt sich, daß die Dichte des nichtkristallinen Materials mit der Orientierung zunimmt, so daß Dichtemessungen unter der Voraussetzung einer konstanten Dichte des nichtkristallinen Bereichs (d. h. der Dichte des amorphen Anteils) zweifellos fehlerhaft sind, wenn sie auf orientierte Proben angewandt werden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Gill, T. J. u. *P. Doty* (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Ein synthetisches Polypeptid mit starker Antigen-Wirkung.** (J. Mol. Biol. **2**, 65–68, 1960.)

Ein lineares Polypeptid von L-Glutaminsäure, L-Lysin und L-Tyrosin im Mengenverhältnis 2,8:2,6:1,0 wurde synthetisiert. Man fand, daß es sich als starkes Antigen verhält und Präzipitin-Agar-Agar-Diffusions- und Ringtest mit Proteinen ergibt. Das Polypeptid hat ein Molekulargewicht von 49000 (370 Reste) und hat wahrscheinlich eine deutliche Helixstruktur bei p_H = 10,7, wo die immunologischen Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Banden in den Geldiffusions-Röhren und die Präzipitinkurve zeigten verschiedene Maxima, was auf die Gegenwart verschiedener Antikörper hinweist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Glick, R. E., R. P. Gupta, J. A. Sauer u. *E. A. Woodward* (Coll. of Chem. and Physics, Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Magnetische Protonenresonanz von bestrahltem Polyäthylen.** (Polymer **1**, 340–350, 1960.)

Im Temperaturbereich 80–430° K wurde die magnetische Protonenresonanz von Polyäthylen

für eine Reihe von in verschiedener Weise bestrahlten Proben hoher und niedriger Dichte bestimmt. Einige der Proben waren vorerhitzt. Beim Auftragen des 2. Moments gegen die Temperatur zeigten sich für die Polyäthylenproben hoher Dichte 2 Übergänge, was in Übereinstimmung steht mit der Temperaturabhängigkeit des dynamischen Elastizitätsmoduls. Eine γ-Strahlendosis von 10^8 r. e. p. aus einer ^{60}Co-Quelle bewirkt genügend Verzweigungen in den amorphen Bezirken des Polyäthylens hoher Dichte, um eine Verschiebung des amorphen Übergangs bei niedrigen Temperaturen ($\approx$ 200° K) nach höheren Temperaturen zu bewirken. Die beobachteten Änderungen in den Diagrammen des 2. Moments gegen die Temperatur mit steigender Strahlendosis geben einen weiteren Hinweis dafür, daß der erste Effekt einer Bestrahlung im Reaktor eine Steigerung der Beweglichkeit der Polyäthylensegmente ist, was durch ein Nachlassen der Ordnung in den kristallinen Bereichen bewirkt wird, ferner daß bei weiterer Bestrahlung eine Abnahme in der Beweglichkeit der Molekel eintritt als Folge der gesteigerten Dichte der Verzweigungen. Solche Proben, die im gleichen Ausmaß verzweigt wurden mittels einer ^{60}Co-Quelle oder eines Kernreaktors bei Temperaturen unterhalb des kristallinen Schmelzpunktes und anschließend über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt wurden, zeigen ziemlich die gleiche Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und des 2. Moments.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hayashi, M. (Dept. of Pharmacol., Nagasaki Univ., School of Med., Nagasaki, Japan). **Die Selbstdiffusion von grenzflächenaktiven Agenzien im Nylon.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 1184–1188, 1960.)

Die Geschwindigkeiten der Selbstdiffusion von Natriumdodecylsulfat, Natriumtetradecylsulfat, Schwefelsäure und Salzsäure in Nylon, das verschiedene Mengen jeder dieser Substanzen enthielt, wurden bestimmt und ihre Temperaturabhängigkeit mittels der Methode der Abnahme der Oberflächenaktivität unter Verwendung von ^{35}S und ^{36}Cl gemessen. Die experimentellen Ergebnisse zeigten deutlich, daß die Diffusion dieser Substanzen in Nylon von wesentlicher Bedeutung für die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes dieser Substanzen in Nylon ist. In diesem Falle ist die Gegenwart von Wasser in Nylon notwendig, damit die Diffusion merklich wird. Die Diffusionskoeffizienten waren hierbei viel kleiner als in den wäßrigen Lösungen der Substanzen. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der grenzflächenaktiven Substanzen waren nur wenig abhängig von ihrer Konzentration im Nylon im Vergleich zu denjenigen der anorganischen Säuren, für die sich eine ziemlich starke Abhängigkeit ergab. Diese Unterschiede gehen auf voneinander abweichende Diffusionsmechanismen zurück. Die Aktivierungsenergien von Natriumdodecylsulfat und Schwefelsäure für die Diffusion waren ziemlich groß.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heller, C., S. Levinson und *C. Nudelman* (Wright-Patterson Air Force Base, O., USA). **Die Eigenschaften von Polyäthylen und ähnlichen Polymeren.** (W. A. D. C. Techn. Note 57 – 430 – U. S. I. D. PBX 151584.)

In der mit einem Inhaltsverzeichnis versehenen, 46 Seiten umfassenden Schrift werden in übersichtlicher, klarer Zusammenfassung die verschiedenen Herstellungsverfahren, die physikalischen Eigenschaften, die Struktur, der Abbau und die Bestrahlung von Polyäthylen behandelt. Das Verhalten des Polyäthylens wird jeweils mit dem von Polymethylen, Polypropylen und teilweise auch mit dem von Polystyrol verglichen. Dabei werden insbesondere die Beziehungen zwischen den Eigenschaften und der Struktur der verschiedenen Polymeren hervorgehoben. Die wesentlichsten Eigenschaften werden durch graphische Darstellungen und Tabellen veranschaulicht. Der Text enthält zahlreiche Literaturhinweise.

A. Giller (Wiesbaden)

Hellfritz, H. (Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt a. M./Höchst). **Kennzeichnung makromolekularer Stoffe.** (Kunststoffe **50**, 502–512, 1960.)

Zur Kennzeichnung makromolekularer Stoffe eignen sich in erster Linie die bekannten Grundparameter wie Summenformel, chem. Uneinheitlichkeit der Grundelemente, Molekulargewichtsangaben und der Vernetzungsgrad. Zur weiteren Unterscheidung können außerdem abgeleitete Parameter wie Viskosität, Dichte, Kristallinität usw. oder anwendungstechnische Parameter herangezogen werden. Nichtidentität zweier makromolekularer Stoffe ist erst dann gegeben, wenn wenigstens bei einem Grundparameter eine mindestens 20%ige Abweichung außerhalb der Fehlergrenze festgestellt werden kann. Auf diese Weise soll eine bessere Beurteilung der Neuheit makromolekularer Stoffe im gewerblichen Rechtsschutz ermöglicht werden.

Weiterhin werden die Methoden zur Bestimmung der Grundparameter beschrieben, wobei die IR-Spektroskopie und verschiedene Molekulargewichtsbestimmungen eingehender abgehandelt werden.

A. Giller (Wiesbaden)

Kawasaki, A., J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Saegusa, G. Kakogawa u. *R. Sakata* (Dept. of Industr. Chem., Fac. of Engng., Kyoto Univ., Yoshida, Kyoto, Japan). **Infrarotspektren von Polyäthern. 1. Mitt.: Polyalkylenoxide.** (Polymer **1**, 315–329, 1960.)

Die Infrarotspektren von Polypropylenoxid, Polybutadien-Monoxid und Polystyroloxid wurden untersucht. (1) Polypropylenoxid: die Infrarotabsorption dieses Polymers im Bereiche zwischen 3300 und 650 cm^{-1} wurde mit Hilfe der Polarisationsspektren der orientierten Proben analysiert. Demnach wird vermutet, daß die wesentlichen Unterschiede zwischen den Infrarotspektren von amorphen und kristallinen Proben des Polypropylenoxids durch Rotations-Isomerismus bedingt sind. Es wird angenommen, daß im amorphen Bereich des Polymers die trans- und *Gauche*-Form vorliegt, im kristallinen Bereich des Polymers dagegen nur die trans-Form. (2) Polybutadien-Monoxid: die der offenen gestreckten Kette COC zugeschriebenen Banden und die beiden Banden für die Deformation durch CH_2 und CH außerhalb der Ebene der Vinylgruppe wurden beobachtet, und es wird vermutet, daß das Polymer durch sukzessive Öffnung des Epoxidringes entsteht. Die Polarisations-Infrarotspektren lassen erkennen, daß das Polymer eine komprimierte trans-Zickzack-Konfiguration besitzt. (3) Polystyroloxid: der Infrarotdichroismus der Banden 697 und 755 cm^{-1} ist senkrecht, und folglich liegt die Ebene des Benzolringes nahezu parallel zur Orientierungsrichtung. Form und Intensität einiger Banden sind

ähnlich denjenigen von kristallinem isotaktischem Polystyrol. Folglich ist die Molekelstruktur des Polystyrols wahrscheinlich helixartig.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Paciorek, K. L., L. C. Mitchell u. *C. T. Lenk* (Res. Div., Wyandotte Chem. Co., Wyandotte, Mich., USA). **Mechanismus der Aminvernetzung von Fluorelastomeren. 1. Mitt.: Untersuchungen an Lösungen.** (J. Polymer Sci. **45**, 405–413, 1960.)

Untersuchungen an Lösungen von Kel-F-Elastomer und Viton A hinsichtlich des Verhaltens gegenüber verschiedenen Aminen hat gezeigt, daß eine Dehydrohalogenierung den Primärschritt bei der Verzweigung bildet und gewöhnlich bei Temperaturen abläuft, die niedriger sind als die für die Gelierung erforderlichen. Ein wesentlicher Unterschied besteht im Reaktionsvermögen zwischen den beiden Polymeren: Dehydrohalogenierung und Gelierung treten beim Kel-F-Elastomer leichter ein als bei Viton A. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur, bei welcher Gelierung beobachtet wird, hängen vom Amintypus ab. Vernetzungsmechanismen werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Smets, G. u. *W. de Loecker* (Labor. de Chimie Macromoleculaire, Univ., Louvain, Belgien). **Reaktionskinetik und Taktizität von Makromolekülen 1. Mitt.: Methacrylsäureester-Copolymere.** (J. Polymer Sci. **45**, 461–467, 1960.)

Drei verschiedene Proben von Polymethylmethacrylat von unterschiedlichen Taktizitätsgraden wurden hergestellt. Das erste Präparat wurde durch die übliche Methode bei Gegenwart von Benzoylperoxid als Starter (konventionelles Polymer) gewonnen, das zweite durch eine pseudoionische Methode mit Phenylmagnesiumbromid in Toluollösung (Polymer A), das dritte photochemisch bei —20° in Toluol bei Gegenwart von Benzoin (Polymer B). Nach dem Infrarotspektrum besitzt Polymer A eine syndiotaktische Struktur, während Polymer B als ein Gemisch konventioneller und isotaktischer Polymeren betrachtet werden muß. Diese Polymethylmethacrylatproben wurden in konzentrierter Schwefelsäure durch Erhitzen auf 60° auf verschiedene Hydrolysegrade gebracht, isoliert und gereinigt. Die Kinetik der Hydrolyse der entsprechenden Säureester-Copolymeren wurde untersucht. Die Reaktionen wurden in gepufferter wäßriger Lösung bei verschiedenem Neutralisationsgrad durchgeführt. Polymer A hydrolysiert etwa 4 bis 5mal schneller als das gewöhnliche Polymethylmethacrylat, während Polymer B nur langsam hydrolysiert und offenbar Konfigurationen enthält, die unter diesen experimentellen Bedingungen gegenüber Säurehydrolyse resistent sind; diese Konfiguration ist wahrscheinlich die isotaktische. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Steiner, R. F. (Naval Med. Res. Inst., Nat. Naval Med. Center, Bethesda, Md., USA). **Copolymere aus Adenyl- und Uridylsäure.** (J. Biol. Chem. **235**, 2946–2954, 1960.)

Copolymere aus Adenyl- und Uridylsäure wurden hergestellt, die eine kompakte stark verknäuelte Gestalt in Lösung zeigten. Es ergaben sich jedoch Hinweise dafür, daß in gewissem Umfange Helixstruktur vorliegt, was auf eine begrenzte Anzahl helixartiger Bezirke hinweist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanaka, K. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Coll. of Sci., Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan). **Dilatometrische Untersuchung über die Übergangserscheinungen bei verschiedenen Polyäthylenen mit unterschiedlichem Grad der Kettenverzweigung.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 1060–1066, 1960.)

Die spezifischen Volumen verschiedener Arten von Polyäthylenen mit unterschiedlichen Graden von kurzkettiger und langkettiger Verzweigung wurden dilatometrisch im Temperaturintervall von —40° bis 150° bestimmt, ferner die Volumen/Temperatur-Kurven aufgenommen. Diejenigen Polyäthylenproben, die einen höheren Grad von kurzkettiger Verzweigung zeigten, hatten das höhere spezifische Volumen bei jeder Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes. Oberhalb des Schmelzpunktes waren die spezifischen Volumen sämtlicher Polyäthylenproben bei der gleichen Temperatur gleich. Schmelzpunkt, Kristallisationstemperatur, Vorschmelzpunkt und Glasübergangstemperatur stiegen mit dem Grad der kurzkettigen Verzweigungen an. Die den Vorschmelzprozeß beschreibende Kurve wurde wesentlich steiler, wenn die Menge an kurzkettig vernetztem Polyäthylen in der Probe klein war, und ihr Verlauf zeigte typisch einen Übergang 1. Ordnung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanaka, K. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Coll. of Sci., Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan). **Der Einfluß von Kettenverzweigung und Molekulargewicht von Polyäthylen auf seine Glasübergangstemperatur.** (Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 1133–1137, 1960.)

An Polyäthylenproben wurden eine Reihe dilatometrischer Messungen durchgeführt, um zu klären, ob kurzkettige oder langkettige Vernetzung sowie das Molekulargewicht des Polyäthylens dessen Glasübergangstemperatur beeinflussen oder nicht. Die Glasübergangstemperatur, T_g wurde aus dem Schnittpunkt zweier Geraden der Volumen/Temperaturkurve und aus der Diskontinuität der Kurve erhalten, die sich durch Auftragen der Volumen/Temperatur-Ableitungen als Funktion der Temperatur ergab. T_g sank ab mit steigender Menge kurzkettiger Vernetzung, und offensichtlich besteht eine lineare Beziehung zwischen T_g und dem Grad der kurzkettigen Vernetzung. Kein merklicher Einfluß der langkettigen Vernetzung auf T_g war zu beobachten. T_g stieg offensichtlich mit zunehmendem Molekulargewicht, jedoch betrug der tatsächliche Anstieg von T_g nur weniger als 2°, wenn das Molekulargewicht von 10000 auf 50000 stieg. Der Grad der kubischen Ausdehnung oberhalb und unterhalb von T_g stieg im allgemeinen, wenn der Anteil der kurzkettigen Vernetzung zunahm. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Treloar, L. R. G. (Brit. Rayon Res. Assoc., Healdgreen Labors., Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Berechnung der Elastizitätsmoduln von Polymerkristallen. 2. Mitt.: Terylen.** (Polymer **1**, 279–289, 1960.)

Der Wert des *Young*-Modul E für den Terylen-Kristall in Richtung der Kettenachse wurde aus den Kraft-Konstanten für die Streckung der Bindung und die Deformation des Valenzwinkels berechnet. Wegen der Gegenwart des Benzolringes in der Struktur ist hier das Problem weniger klar zu übersehen als im Falle der in einer vorausgehenden Arbeit behandelten Strukturen der einfachen

linearen Kette, wie sie im Falle des Polyäthylens und des Nylons vorliegt. Der berechnete Wert von Y ist $1{,}22 \cdot 10^{12}$ dyn/cm^2.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Unruh, C. C. (Res. Labors., Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., USA). **Poly-4-vinyl-cis-benzalacetophenon.** (J. Polymer Sci. **45**, 325–340, 1960.)

Aus dem Trans-Isomeren von Poly-4′-vinylbenzalacetophenon, wie auch desjenigen der Modellverbindung 4′-Äthylbenzalacetophenon entsteht bei UV-Bestrahlung der Lösungen das entsprechende cis-Isomer. Die cis-Isomeren lassen sich isolieren, und im Falle der nichtpolymeren Substanzen tritt Umwandlung der Cis- in die Trans-Form schon bei Zusatz einer Spur von HCl ein. Beim Polymer gelingt diese Umwandlung nur zum Teil. Zur Erklärung dieses Verhaltens wird angenommen, daß beim verknäuelten Polymer schon in verdünnter Lösung eine intramolekulare Dimerisation stattfindet. Diese Verknüpfungspunkte in der Polymerkette verhindern vollständige Umwandlung in die Trans-Form.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Woodward, A. E., R. E. Glick, J. A. Sauer u. *R. P. Gupta* (Coll. of Chem. and Physics, Pensylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Magnetische Protonenresonanz einiger Polyamide.** (J. Polymer Sci. **45**, 367–377, 1960.)

Im Temperaturintervall 80° bis 410° K wurde die magnetische Protonenresonanz einer Anzahl von Polyamiden untersucht. Es wurde gefunden, daß die Linienbreite von Maximum zu Maximum und das Diagramm „2. Moment/Temperatur" für trockene Proben von Polyhexamethylenadipamid und Polyhexamethylensebacamid in Übereinstimmung mit Messungen des dynamischen Elastizitätsmoduls zwei Umwandlungsbereiche aufweist. Durch Sättigung mit Wasser oder D_2O wird die Linienverengung für die beiden Polymeren, wie auch für Polydecamethylensebacamid erniedrigt. Ebenso wird dadurch ein Teil der Umwandlung im Diagramm des 2. Moments von oberhalb der Raumtemperatur zu niedrigeren Temperaturen verschoben. In beiden Fällen hat Wasser eine stärkere Wirkung als D_2O. Austausch der Protonen gegen Deuterium (wahrscheinlich an der Amidgruppe) führt bei Temperaturen innerhalb und unterhalb der Umwandlung zu einer kleinen Abnahme in Linienbreite und 2. Moment. N-Methylierung von Polydecamethylensebacamid bis zu 58% verursacht merkliche Verschiebungen des Hauptprozesses der Linienverengung und der Umwandlung im 2. Moment der magnetischen Kernresonanzabsorption zu niedrigeren Temperaturen. Man fand, daß die Daten der magnetischen Kernresonanzabsorption qualitativ mit den Ergebnissen von dynamisch-mechanischen Messungen an ähnlichen Proben übereinstimmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Bayer, E. (Inst. f. org. Chem. d. TH Karlsruhe). **Neuere Entwicklung der Gaschromatographie.** (Naturwiss. **47**, 433–439, 1960.)

Nach historischen Notizen und Ausblick bis in mittelalterliche Vorgänger der Gasverteilungschromatographie werden in dem durch Literatursammlung bereicherten Bericht jüngst angegebene Trennsäulen mit einer um mehrere Zehnerpotenzen wirksameren Leistung behandelt. Solche kann durch Wahl einer Trennflüssigkeit hoher Selektivität oder durch Änderung der physikalischen Eigenschaften der Füllung der Trennsäulen erreicht werden. Besondere Beachtung finden hierbei hochselektive, als Akzeptor von H-Brückenbindungen fungierende Phasen. Weitere Abschnitte befassen sich mit der Konstruktion trennwirksamer Säulen und mit einer Schilderung neuerer Detektoren zum Messen der mit dem Trägergas aus der Säule austretenden Substanzen. Gezeigt wird, wie an die Stelle von Wärme-Leitzellen heute wie im Flammenionisationsdetektor andere Erkennungsmethoden treten. Das Schlußkapitel beschäftigt sich mit präparativer Gaschromatographie und schildert Einrichtung und Vorgehen bei der Zirkularchromatographie nach *Porter* und *Johnson*.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bender, J. H. und *E. H. Kalmus* (Univ. of California, Los Alamos Scient. Labor, Los Alamos, New Mexico, USA). **Eine modifizierte Aluminium-Prägedruck-Technik zur multiplen Replikation.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 419–424, 1960.)

Die von *I. Hunger* und *R. Seeliger* (Metallforsch. **2**, 65, 1947) eingeführte Technik des Aluminiumprägedruckes von Metalloberflächen wird dadurch verbessert und in der Ausbeute gesteigert und vereinfacht, daß die Kaltpressung durch hydrolytische Druckübertragung auf die Al-Folien durch heiß verflüssigten Kunststoff ersetzt wird. Die Auflösung von Feinstrukturen von Aluminiumoxyd-Abdrücken ergibt gegenüber dem ursprünglichen Verfahren keine Abnahme an Details. Außerdem wird die Schonung empfindlicher Oberflächen und durch gleichzeitige Herstellung von Abdrücken mehrerer Proben Zeitersparnis erzielt. Die erforderlichen Einrichtungen finden sich in den metallurgischen Labors oder sind durch geringe Abänderung zu beschaffen. Damit eignet sich das Verfahren auch für die metall-keramische Industrie, die Pulvermetallurgie und verwandte Bestrebungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Boguth, W. und *F. Habermalz* (Chem.-physiol. Abt. des Veter.-Physiol. Inst. d. Univ. Giessen). **Ein photoelektrischer Indikator zur Ausmessung von Interferenzstreifen.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 395 bis 397, 1960.)

Zu korrekten quantitativen Messungen mit Interferenzmikroskop, Diffusionsinterferometer, Elektrophoresegerät, Ultrazentrifuge und andern interferometrischen Anordnungen wird die hier beschriebene Einrichtung aus Ortholux mit Kreuztisch für zweidimensionale Verschiebungen und aufsetzbarem Drehtisch, einer Projektionseinrichtung, einer Photodiode und einer als Indikator dienenden Röhre, deren Schaltschema mitgeteilt wird, empfohlen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Engel, H.-J. u. *E. Zerbst* (Physiol. Inst., Freie Univ. Berlin). **Untersuchungen zur Präparattemperatur auf Mikroskopheiztischen.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 384–394, 1960.)

Nach thermoelektrischen Messungen bestehen zwischen Temperaturen des Tisches um 60° und denen in biologischen Präparaten in Abhängigkeit von den optischen Linsen und benutzten Zusatzgeräten Differenzen bis zu 20°, die aus Wärme-

verlusten über den Tischausschnitt und Ölimmersionen entstehen und eine korrekte Auswertung der Versuchsergebnisse erschweren. Bei Behinderung der Abstrahlung durch Gebrauch von Mikroskop-Heizschränken ergeben sich unvermeidbare Wärmedifferenzen gegenüber Heizschrankluft, Regelthermometer und Präparat beim Anheizen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Esche, R. u. *P. Wenk* (Siemens-Schuckert-Werke AG., Erlangen). **Moderne Ultraschallanlagen für Reinigung, Entgasung und Dispergierung.** (Elektrotech. Z. B **12**, 97–104, 1960.)

Behandelt wird die Bedeutung von Kavitation und Grenzflächenreibung für Reinigung, Entgasung und Dispergierung. Die Frequenzabhängigkeit dieser Kräfte im Ultraschallfeld bestimmt in den meisten Fällen die Wahl der geeigneten Ultraschallfrequenz. Als Ultraschallgeber kommen sowohl piezomagnetische als auch piezoelektrische Schwinger in Betracht. Über technische Anlagen für HF-Leistungen von 2 bis 60 kW bei tiefen Frequenzen (10 bis 25 kHz) oder 1 bis 12 kW bei höheren Frequenzen (400 bis 500 kHz) wird eine Übersicht gegeben. Abschließend werden einige Beispiele für die Verwendung von Ultraschallanlagen für Reinigung, Entgasung und Dispergierung angeführt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Fabrini, A. und *F. Giacomelli* (Ist. di Pat. med. e Metodol. clin., Univ. di Roma, Italia). **Phasenkontrastverfahren am Dünnschnitt, dargestellt an Beispielen der Nierenpathologie.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 429–435, 1960.)

Als wichtig für die Eignung eines Verfahrens werden eine geeignete Schnittdicke (optimal 2000 Å, für Photos dünner) und der passende Brechungskoeffizient des Einschlußmediums (vorgezogen Canadabalsam) herausgestellt. Fixiert wird bei 4° in Osmiumsäure-Pufferlösungsgemisch, eingebettet über die steigende Alkoholreihe in Methacrylat; Schnitte werden zur Vermeidung sphärischer Aberration auf Deckglas aufgezogen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fuchs, E. (Forsch.-Lab. d. Siemens & Halske A. G., München). **Abbildung Weißscher Bezirke in dünnen ferromagnetischen Schichten mit dem elektromagnetischen Elektronenmikroskop.** (Naturwiss. **47**, 392, 1960.)

Neben andern aufgezählten Verfahren eignet sich zur ungestörten Abbildung der Bereichsgrenzen auch die Anwendung elektromagnetischer Linsen, wenn sie wegen großer Entfernung vom Objekt die magnetische Schicht nicht mehr beeinflussen können. – Vgl. auch die Mitteilung von *J. Kranz* und *A. Schauer* (ibid. 392–393) über die Sichtbarmachung magnetischer Elementarbereiche von polykristallinem Co und Ni durch Anwendung des verstärkten magneto-optischen *Kerr*-Effekts.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fuchs, E. und *R. Weyl* (Forsch.-Labor d. Siemens & Halske A. G., München). **Zielpräparation kleiner Objekte für die Elektronenmikroskopie.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 425–428, 1960.)

Um sehr kleine, in Flüssigkeiten schwimmende Objekte zur Vermeidung ihres Abschwimmens an bestimmten Stellen des Objektträgers zu fixieren, sind zwei hier behandelte Verfahren geeignet, nämlich richtige Formgebung der Blenden des Objekts bei ihrem Herausheben aus der Flüssigkeit und der Kunstgriff, mittels Erzeugung einer Strömung durch die Löcher der Objektblende das Präparat in deren Mittelpunkt zu drängen.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jackwerth, E. und *H.-G. Kloppenburg* (Inst. f. Spektrochemie, Dortmund-Aplerbeck). **Quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen anorganischer Ionen mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse.** (Naturwiss. **47**, 444, 1960.)

Mittels Zusatzgeräts zum *Siemens*-Röntgenspektrometer, das die Papierstreifen mit konstanter Geschwindigkeit an der Austrittsblende des unter 45° auftreffenden Röntgenstrahles vorbeifährt, läßt sich die Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit vom Vorschub des Chromatogramms registrieren. Zur quantitativen Auswertung geringerer Vorkommen wird die Strahlung aus den Impulszahlen des Szintillationszählers ermittelt. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 μg Ga und Zn.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jacquet, P. A. (Paris). **Neuartige zerstörungsfreie elektrolytische Polierverfahren und Abdrucktechniken auf Metalloberflächen.** (Metalloberfläche **14**, 161–170, 1960.)

Das neue elektrolytische Tamponverfahren gestattet, verschiedene Polier- und Ätzvorgänge zur metallographischen Untersuchung an jeder beliebigen Stelle der Oberfläche eines Körpers beliebiger Gestalt und Größe durchzuführen. In Verbindung mit einem Abdruckverfahren, das in gleicher Weise allen Oberflächenformen und Ausmaßen nachkommt (Ellopol-Verfahren) löst das elektrolytische Polierverfahren vor allem das wichtige Problem der licht- und elektronenoptischen zerstörungsfreien Metallographie.
F. Peters (Hagen/W.)

Kolor, A. (Inst. f. Gießereitechn., Düsseldorf). **Messung der Oberflächenrauheit von Gußeisen.** (Gießerei **47**, 472–475, 1960.)

Beschrieben wird ein Verfahren, das gestattet, quantitative Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit von Gußteilen zu machen.

Stufenkeilproben wurden in Formsandmischungen mit verschiedenen Perlpech- und Steinkohlenstaubgehalten geformt und mit Gußeisen von 1400° vergossen. Die Proben wurden nach einem elektrolytischen Verfahren geputzt, da das mechanische Putzen kein zufriedenstellendes Ergebnis lieferte. An den geputzten Proben wurden Rauheitsmessungen nach dem Tastprinzip vorgenommen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Pawlik, K. **Staubgehaltsmessung in Industriegasen und in Atemluft.** (VDI-Z. **102**, 427–429, 1960.)

Zum Überwachen der Verunreinigungen von Gasen oder Abgasen sowie der Luft sind Messungen der Staubkonzentration, der Kornanzahl je Volumeneinheit oder des Niederschlages/m² erforderlich. Die Konzentrationsmessungen entwickelten sich von der *Ringelmann*-Rauchkarte über gravimetrische Verfahren bis zum Registrieren der Konzentration im „Konitest". Bei diesem Gerät wird der Ableitstrom von einem Erregerrohr, auf das der aufprallende Staub eine seiner Masse entsprechende Ladung abgibt, gemessen. Gewerbehygienisch von Bedeutung ist der Thermalpräzipitator, weil man in ihm Teilchen < 5 mμ Dmr. quantitativ abscheiden kann. *F. Peters* (Hagen/W.)

Pepperhoff, W. (Mannesmann-Forschungsinst., Duisburg-Huckingen). **Sichtbarmachung von Gefügestrukturen durch Interferenz-Aufdampfschichten.** (Naturwiss. **47**, 375–376, 1960.)

Zur Ergänzung der gebräuchlichen metallographischen Arbeitsweisen wird das Ätzen durch Bedampfung der polierten Probefläche mit interferenzfähiger Schicht, beispielsweise durch TiO_2, ersetzt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Reimer, L., R. Christenhuss u. *J. Ficker* (Physik.-Chem. Inst. d. Univ. Münster/W.). **Messung der Objekttemperatur im Elektronenmikroskop mittels Elektronenbeugung.** (Naturwiss. **47**, 464, 1960.)

Prinzip des neuen Verfahrens: Thermische Ausdehnung wird durch Ausweiten des Kristallgitters und damit der Netzebenenabstände verursacht und ist bei genauer Messung mit einer Aussage des Durchmessers der *Debye-Scherrer*-Linien des Beugungsdiagramms verbunden. Durchführung und Anwendungsgrenzen des Verfahrens werden mitgeteilt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Rohles, F. H. jr. u. *R. Coy* (Wright Air Developm. Center, Air Res. a. Developm. Command, Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, O., USA). **Eine Miniatur-Prüfkammer zur Untersuchung des Verhaltens in der oberen Atmosphäre.** (WADC Techn. Rep. Note 59–261/U.S.-I.D.-PEX 161333 – GS 7–8, S. 1–7, 1959.)

Die für eine Maus entworfene Beobachtungskammer ermöglicht dem Tier durch Betätigung eines Hebels, dessen Kraftarm 25mal so lang wie der Lastarm ist, bis zu 6 Std. die Futterbeschaffung und erlaubt die Zeichengebung an den Beobachter durch Ausnutzen der mechanischen Kraft. Bei der Planung der Kammer ist auf ihre Eignung bei Gewichtslosigkeit, Massenbeschleunigung, Notwendigkeit eines allseitig geschlossenen Systems, begrenzte Größe und Gewichtsmaß Rücksicht genommen (Durchmesser $7^1/_2$–$12^1/_2$ cm, Länge 16 cm, Gewicht etwa 1 kg). Eine Abänderung der Kammer für größere Tiere und weitere Vervollkommnungen wird bereits erwogen; doch sind die Anforderungen bezüglich Verstärkung des Materials und der Einrichtung der Teile im einzelnen noch in Planung. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Ruch, F. (Inst. f. Allg. Bot. d. ETH, Zürich, Schweiz). **Ein Mikrospektrograph für Absorptionsmessungen im ultravioletten Licht.** (Z. wiss. Mikroskop. **64**, 453 bis 468, 1960.)

Es handelt sich um die Kombination eines Spiegelmikroskops mit einem Spektrographen, einer Wasserstofflampe als UV-Lichtquelle und einer Niederdruck-Quecksilberlampe für mikrophotographische Aufnahmen. Der Messung voraus geht die Einstellung des Bildes im Spalt des Spektrographen mittels einer kontrastmikroskopischen Einrichtung im sichtbaren Spektralbereich. Als Referenzsystem für die Absorptionsmessungen fungiert ein rotierender Sektor. Praktisch wird dargelegt, wie mittels registrierenden Mikrodensitometers die Absorption eines Objektpunktes einerseits und der Absorptionsverlauf im Objekt bei bestimmter Wellenlänge erhalten werden. Die von vielen Faktoren abhängige Meßgenauigkeit bewegt sich meist im Bereich eines Meßfehlers von $\pm$ 2%. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Sagel, K. (Metall-Lab. d. Metallges. AG., Frankfurt a. M.). **Die Mikroradiographie mit Röntgenstrahlen als Mittel zur Untersuchung technischer Werkstoffe.** (Metall **13**, 842–850, 1959.)

Die besprochenen Verfahren der Röntgenmikroradiographie ermöglichen es, mikroskopisch kleine Bereiche im Innern und an der Oberfläche der Objekte sichtbar zu machen, die weder für Licht noch für Elektronen durchlässig sind. Das besondere Verhalten der Röntgenstrahlen in Wechselwirkung mit der Materie bietet den Vorteil, einen tieferen Einblick in den Aufbau und die Zusammensetzung von Objekten zu gewinnen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Schumann, H. (Inst. f. Miner. u. Geol. d. Techn. Hochsch. Dresden). **Zur Erkennbarkeit der Zirkularpolarisation im Mikroskop.** (Mikroskopie, Wien, **15**, 99–106, 1960.)

Die Erscheinung, daß starke Objektive des Mikroskops zwischen gekreuzten Nicols ein den Schwingungsrichtungen der letzteren paralleles Kreuz, in den Mitten der Quadranten eine schwache Aufhellung zeigen, wird aus der Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes an Grenzflächen optisch ungleich dichter Medien bei schrägem Lichteinfall abgeleitet. Der Wert dieses Drehungswinkels wächst mit der Neigung der Fortpflanzungsrichtung der Lichtwelle gegen die optische Achse des Mikroskops und mit der Winkelentfernung jener gegenüber den Schwingungsrichtungen der Nicols. Diese konoskopische Figur ermöglicht eine sehr empfindliche Probe auf die Vertikalstellung der Nicols, da sie sich schon bei geringer Abweichung von 90° öffnet. Polarisierende Kristalle des kubischen Systems führen beim Einschalten in den Strahlengang zu symmetrischer Farbverteilung, aus welcher leicht der Drehungssinn abgeleitet werden kann (mit rechts-drehenden Kristallen im ersten Quadranten fallende Farben und umgekehrt). Beim Drehen des Analysators im Sinne der Zirkulardrehung der Platte entsteht mit monochromatischem Lichte bei einer von der Plattendicke abhängigen Stellung ein dunkles Kreuz, wobei der Drehungswinkel zugleich den Winkel der Polarisationsdrehung der untersuchten Substanz bei der benutzten Dicke darstellt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Thoenes, W. (Inst. f. Elektronenmikrosk., Med. Akad. Düsseldorf). **Giemsa-Färbung an Geweben nach Einbettung in Polyester („Vestopal") und Methacrylat.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 406–413, 1960.)

Wegen der dargelegten Vorteile der Färbung so eingebetteter Präparate, denen das Einbettungsmedium nicht entzogen wurde, ist diese Arbeitsweise erprobt worden. Die Ergebnisse befriedigen in jeder Weise und ermöglichen den bequemen Vergleich von gefärbten Präparaten der Elektronen- und der Lichtmikroskopie. Die versuchten Einbettungsmedien sind den klassischen völlig ebenbürtig. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Vogel, A. (Histopathol. Inst. d. Univ. Zürich). **Die Herstellung von Schnitten für das Elektronenmikroskop durch lichtmikroskopisch ausgewählte Gewebebezirke.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 469–473, 1960.)

Das geschilderte Ziel-Präparationsverfahren geht von einem phasenmikroskopisch ausgewählten Bezirk eines Gewebes aus, das nach Fixieren in Araldit oder Methacrylat eingebettet und nach

enthalten, nach einem überwiegend polaren Mechanismus reagieren, wobei die reine Schwefelvulkanisation und die mit Diphenylguanidin beschleunigte Schwefelvulkanisation den ausgeprägtesten polaren Charakter zeigen. Nach einem rein radikalischen Mechanismus verlaufen nur die Peroxid- und die Strahlenvulkanisation, während die Thiuramvulkanisation ohne Schwefelzusatz nicht endgültig eingeordnet werden konnte. Letztere wurde zwar durch Hydrochinon und Chinhydron fast vollständig inhibiert, nicht aber durch die übrigen als Radikalfänger benutzten Verbindungen. *G. Kemme* (Hannover)

Wick, M. (Wacker-Chemie, Burghausen). **Bor-Siloxan-Elastomere.** (Kunststoffe **50**, 433–436, 1960.)

Dimethylpolysiloxane, die mehr als 0,5 Mol.-% Bor in Form von Si—O—B-Bindungen enthalten, sind hydrolyseempfindlich und nicht zu Elastomeren vernetzbar. Heterokondensate von Organopolysiloxanen mit Borsäure und Organoborsäuren, die weniger als 0,5 Mol.-% Bor enthalten, lassen sich dagegen zu Elastomeren vernetzen. Die elastischen Vulkanisate können weiterhin mit sich selbst verschweißen. Dieser Vorgang wird so gedeutet, daß zunächst die bei der Vulkanisation unverändert gebliebenen Si—O—B-Bindungen hydrolysieren und in Silanolgruppen übergehen. Durch deren Kondensation entstehen neue —Si—O—Si-Bindungen. *A. Giller* (Wiesbaden)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Blank, K. und *A. Hersping* (Rogowski-Inst. f. Elektrotechnik, T. H., Aachen.) **Raumladungspolarisation und dielektrische Nachwirkung bei Glas.** (Naturwiss. **47**, 391–392, 1960.)

Messungen der DK und der Leitfähigkeit an einem Alkaliglas im Frequenzbereich 0,5–5,0 MHz und zwischen Zimmertemperatur und 500°. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Garino-Canina, V. und *S. Cohen* (Serv. de Rech. de la Comp. de Saint-Gobain, Paris, Frankreich). **Thermolumineszenz von mit Tonerde verunreinigtem Germaniumoxidglas.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 415–416, 1960.)

GeO_2-Glas, das 0,5–5% Al_2O_3 enthält, zeigt nach Erregung mit UV-Strahlen Thermolumineszenz, deren Maximum zwischen 50° und 70° liegt und deren Intensität mit steigendem Al_2O_3-Gehalt zunimmt. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Newkirk, H. W. jr., *H. H. Sisler* und *T. S. Shevlin* (Dept. of Chem. and Engineering Experiment. Station, Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Änderungen der Mikrostruktur in metallkeramischen Werkstoffen auf der Basis von Titan-Carbid bei 2000° F.** (Ceram. Bull. **39**, 370–376, 1960.)

Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen an Ni/TiC(TaC, NbC)-Cermets zeigen, daß bei 1000stündigem Erhitzen auf 2000° F in He-Atmosphäre Änderungen der Mikrostruktur eintreten, ohne daß sich eine Veränderung der Kristallstruktur bemerkbar macht. Die festen Ni-Carbid-Grenzflächenbindungen gehen dabei in schwächere Carbid-Carbidbindungen über, wobei die Festigkeit des Cermets absinkt *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Brunhuber, E. (München) u. *W. Büchen* (Düsseldorf). **Formsande mit Zusatz von Glykolen, besonders für Schwermetallguß.** (Gießerei **30**, 358–361, 1960.)

Der Wasseranteil der üblichen Formsande kann u. U. zu einer schlechten Oberflächenbeschaffenheit, Oberflächenporosität sowie zu sonstigen Fehlern bei den Gußstücken führen. Äthylen- und Diäthylen-Glycolzusätze bei Formsanden bringen Abhilfe und ergeben eine bemerkenswert gute Oberflächenbeschaffenheit. Die Rauheit der Oberfläche wurde verringert, so daß sich glattere Gußoberflächen ergaben. *F. Peters* (Hagen/W.)

Fursund, K. (Kopenhagen). **Das Eindringen von Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt in Formsand.** (Gießerei **30**, 347–357, 1960.)

Für das Eindringen von Metall in Formsand gelten die gleichen physikalischen Gesetze, gleichgültig, ob Metalle mit niedrigem oder hohem Schmelzpunkt vorliegen. Die Eindringgeschwindigkeit und die Tiefe des Eindringens werden, außer von den Temperaturverhältnissen, von der Oberflächenspannung des Metalles, dem Porendurchmesser des verdichteten Sandes und den beim Eindringen bestehenden Ungleichmäßigkeiten bestimmt. Eindringgeschwindigkeit und Eindringtiefe nehmen mit dem Metalldruck zu. Die sich während des Eindringens bildende Oxidhaut auf dem Metall scheint keinen großen Einfluß zu haben. Bei hochschmelzenden Metallen, wie Eisen und Stahl, kann durch Reaktion dieser Oxidhaut mit dem Sand und die Bildung eines Silicates der Porendurchmesser im verdichteten Sand größer werden. *F. Peters* (Hagen/W.)

Gaukler, K.-H. (Inst. f. angew. Phys. d. Univ. Tübingen). **Messung der Elektronenemission im Metalloberflächenmikroskop.** (Z. Metallkde. **51**, 463–466, 1960.)

Die Elektronenintensität als Folge des seitlichen Einschusses von Ionen im Emissionsmikroskop zur direkten Sichtbarmachung von Metalloberflächen wird für 18 Metalle in Abhängigkeit von verschiedenen Entladungsphasen gemessen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Greenfield, I. G. und *H. G. F. Wilsdorf* (The Franklin-Inst. Lab., Philadelphia, Pa., USA). **Beobachtungen betreffend die Bestrahlungshärtung an Kupfer und Nickel.** (Naturwiss. **47**, 395–396, 1960.)

Beispiele dafür, daß der Härtungsmechanismus neutronenbestrahlter reiner Metalle sich von dem bei Legierungen unterscheidet, wie auch die Bestrahlung gehärteter Metalle bei niedriger Temperatur zeigt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Praktikum der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie

und Lehrbuch der organisch-chemischen Arzneimittelanalyse

Von

Professor Dr. Karl Winterfeld

Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Bonn

mitbearbeitet von

Dr. Melanie Rink

apl. Professor für pharmazeutische Chemie an der Universität Bonn

5., umgearbeitete und erweiterte Auflage
XIV, 592 Seiten, mit 61 Abbildungen,
gebunden DM 39,90

Das im Unterricht bestens bewährte Buch bespricht nach einer allgemeinen Einführung in die Laboratoriumstechnik Präparate aus allen Teilgebieten der organischen Chemie, denen ein pharmazeutischer oder physiologischer Wert zukommt. Die einzelnen Abschnitte bestehen aus einer genauen Vorschrift für die Darstellung der Substanz, einer Besprechung der zugrundeliegenden chemischen Vorgänge und Eigenschaften, des Verkommens in der Natur und der therapeutischen Anwendung. Als Anhang folgt ein Leitfaden der chemischen Arzneimittelanalyse.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN UND LEIPZIG
1960

Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie

Von

Prof. Dr. Karl W. Rosenmund

ehem. Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Kiel

und

Prof. Dr. Hans Vogt

Leiter der Abteilung Verfahrungstechnik am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

4., neu bearbeitete u. erweiterte Aufl.
XII, 468 Seiten, mit 14 Abbildungen,
gebunden DM 25,90

Die bisher getrennt herausgegebenen Teile „Allgemeine und anorganische Chemie" sowie „Organische Chemie" wurden in einem Band zusammengefaßt. Die neuesten Erkenntnisse und Forderungen, die an den Pharmazeuten und Mediziner gestellt werden, sind darin berücksichtigt, wie z. B. die natürliche und künstliche Radioaktivität, die Isotopen, die Elementarumwandlungen. Dann werden die Nichtmetalle und Metalle und ihre Verbindungen besprochen, wobei stets Hinweise physiologischer und pharmakologischer Art eingefügt sind. Besondere Erweiterungen erfuhr der Abschnitt „Organische Chemie". Darin wird der Aufbau der Kohlenstoffverbindungen erläutert, und einige wichtige Reaktionen der organischen Verbindungen werden angeführt. Anschließend folgt eine Besprechung der aliphatischen, carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen. In weiteren Kapiteln sind die Naturstoffe verschiedener Konstitution unter Einschluß der Glykoside, Sterine, Antibiotica, Vitamine, Hormone und Enzyme zusammengefaßt. Ungefähr 2000 Substanzen führt das Sachregister auf.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN UND LEIPZIG
1960

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller (Direktor des Universitätsinstitutes für Polymere), Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 5, oder
Prof. Dr. J. Stauff (Leiter der Abteilung für Kolloidchemie und physikalische Biochemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.), Bad Soden (Taunus), Postfach 13.

Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Postschließfach 105.

Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats. **Sonderdrucke der Mitarbeiterbedingungen sind beim Verlag erhältlich.**
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany